

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XCVIII

**I. Die brechbarsten oder unsichtbaren Lichtstrahlen
im Beugungsspectrum und ihre Wellenlänge;
von W. Eisenlohr.**

Schon seit mehreren Jahren wende ich zur objectirten Darstellung der Beugungserscheinungen folgendes Verfahren an, welches vielleicht noch Wenigen bekannt und noch nirgends beschrieben ist. An dem Fensterladen eines verfinsterten Saales ist der Heliostat befestigt, den man, je nach dem Zweck, mit einer beliebigen Oeffnung versieht. Der durch ihn horizontal geleitete Lichtstrahl fällt in einem Meter Abstand auf einen feinen verticalen Spalt s oder nach Bedarf auf eine kreisförmige Oeffnung, einen doppelten Spalt und dergleichen. In ohngefähr 4 bis 12 Meter Entfernung von s , welche A heißen mag, ist ein achromatisches Objectivglas von 3 Meter Brennweite, in dem runden Loch eines hölzernen Schirmbretts befestigt, dessen Ebene senkrecht zu dem einfallenden Lichtstrahl ist. An dieses Brett können Scheiben mit Gittern verschiedener Art unmittelbar vor dem Objectivglas befestigt werden. In einer, der Entfernung A und der Brennweite des Objectivglases F entsprechenden Vereinigungsweite B , die 12 bis 4 Meter betragen kann, ist ein weißer oder durchsichtiger Schirm aufgestellt, auf welchen sich das deutliche Bild des Spaltes s projiciren muß, ehe man ein Gitter vor dem Objectivglas befestigt. Nachdem man die richtige Entfernung für die Vereinigungspunkte gefunden hat, stellt man den Schirm genau senkrecht zum Lichtstrahl und bringt nun vor dem Objectivglas auf der Seite gegen den Spalt s das Beugungsgitter an. Auf diese Art erhält man Spectra von aus-

gezeichneter Größe und Schönheit, besonders wenn die Oeffnungen sehr eng und zahlreich sind.

Vertritt z. B. die Stelle des Spalts s eine kreisförmige Oeffnung und besteht das Beugungsgitter aus einem Planglas, welches auf die bekannte Weise mit etwas Fett und Bärlappsamen bedeckt ist, so kommt auf dem Schirm ein Licht wie der Vollmond mit 4 bis 5 farbigen Höfen oder Kreisen zum Vorschein. Die schönen Erscheinungen durch zwei unter einem beliebigen Winkel sich kreuzenden Stabgitter, Drahttuch, Musselin, Seidenband, Schachbrettgitter, mehrere Reihen von dreieckigen oder kreisförmigen Oeffnungen, Punktirpapier mit vielen Löchern, Herschel's Gitter, Vogelfedern und dergleichen, welche Schwerd in seinem klassischen Werk über die *Beugungserscheinungen* beschrieben und berechnet hat, lassen sich auf diese Art so darstellen, daß Mehrere sie zugleich sehen können, während man sonst ein Fernrohr dazu braucht.

Es ist indessen hier meine Absicht nicht, auf eine nähere Beschreibung solcher Versuche einzugehen; ich will vielmehr nur bei denjenigen Erscheinungen verweilen, welche durch ein Gitter aus zahlreichen parallelen Oeffnungen bestehend, hervorgebracht werden. Das Gitter, welches ich besitze, ist ein Werk von Freundeshand. Auf ein mit Rufs und Firnis überzogenes Planglas von 54^{mm} Länge hat Schwerd 1440 parallele Linien von 13^{mm} Länge mit außerordentlicher Genauigkeit gezogen. Der Abstand von der Mitte einer Oeffnung oder Linie zur Mitte der andern beträgt $0,0375^{\text{mm}}$; die Breite jeder Oeffnung ist ohngefähr $0,0116^{\text{mm}}$. Die Wirkung eines solchen Gitters ist durch die Figur 1 Taf. IV versinnlicht. ab sey die Länge desselben, de das Objectivglas. Das senkrecht auf ab fallende Licht erregt alle in den Gitteröffnungen befindlichen Aethertheilchen zu gleicher Zeit und auf gleiche Art. Dadurch entstehen unzählige gekreuzte Strahlen nach allen möglichen Richtungen wie ad , be u. s. w. Die zu ad parallelen Strahlen werden durch das Objectivglas de in m , die mit be parallelen Lichtbüschel in n vereinigt, und so die übrige

gen Büschel in anderen Punkten der Ebene *mn*. Das dort entstehende Spectrum kann auf einem durchsichtigen Schirm oder einer weissen Wand, aber auch auf Glaströgen mit fluorescirenden Flüssigkeiten oder auf Papier, welches damit imprägnirt ist, oder auf einem Lineale von Uranglas, so wie auf photographischem Papier aufgefangen werden. Im ersten Fall sieht man die stärksten der Fraunhofer'schen Linien in dem links und rechts von der Mitte *M* Fig. 2 Taf. IV entstandenen ersteren Spectrum *S'* und dem zweiten Spectrum *S''* zwischen den glänzendsten Farben. Die Spectra *S'* und *S''* sind durch einen dunkeln Raum getrennt, der unbestimmt begränzt ist. Ebenso ist der dunkle Raum zwischen dem Violett bei *H* des Spectrums *S'* und der Mitte *M*, da wo das Violett in unsichtbares Licht übergeht, unbestimmt begränzt. Bringt man aber an die Stelle des nicht fluorescirenden Schirms eins der obigen fluorescirenden Mittel, so werden die inneren Spectra *S'* deutlich gegen die Mitte hin und beide sind, wie in Fig. 3 Taf. IV bei *u*, *vollkommen scharf und bestimmt begränzt*. Auch auf dem photographischen Papier ist diese Verlängerung wahrnehmbar, wenn der Lichteindruck hervorgerufen wird. Ich konnte aber bis jetzt keine hinreichende Anzahl photographischer Abbildungen machen, weil gleich nachdem ich die ersten Beobachtungen angestellt, ungünstiges Wetter eintrat und bisher angehalten hat. Sobald die Umstände wieder günstiger seyn werden, will ich auch photographische Abbildungen des Spectrums anfertigen und ich zweifle nicht, daß die ersten Spectra *S'* ebenfalls auf der Seite der brechbarsten Strahlen deutlich begränzt seyn werden.

Die scharfe Begränzung des ersten Spectrums *S'* auf Seiten der brechbarsten Strahlen brachte mich natürlich auf den Gedanken, die Wellenlänge zu bestimmen, welche der äußersten, durch den fluorescirenden Körper zum Vorschein kommenden Gräuze *u* des Spectrums entspricht. Ich bemerkte bald, daß dieses Spectrum auf einem mit schwefelsaurem Chinin bestrichenen Papier länger ist, als auf dem Uranglase und einigen anderen fluorescirenden Substanzen;

habe aber nicht alle untersuchen können, und beschränke mich darum vorläufig auf das Spectrum, wie es auf Chininpapier oder einer Lösung von Chinin zum Vorschein kommt. Die Wellenlänge λ der in einem beliebigen Punkt des ersten Spectrums zum Vorschein kommenden Lichtgattung ergibt sich aber aus dem Abstand d dieses Punktes von der Mitte M des Spectrums und aus dem Abstand e , welchen die Gitteröffnungen von einander haben, durch die Formel

$$\lambda = e \sin \psi,$$

wo ψ die Neigung des Hauptstrahls, der in dem Abstand d von der Mitte vereinigten Strahlen gegen das senkrecht einfallende Licht ist.

Diese einfache Formel geht hervor aus Sch w e r d's ganz allgemeiner Untersuchung (Beugungserscheinungen S. 86 No.104) der Erscheinungen, welche ein homogener Lichtpunkt zeigt, wenn man denselben durch eine oder mehrere Reihen von gleichen und gleichweit von einander entfernten Oeffnungen betrachtet und annimmt, daß parallele Büschel durch das Fernrohr zu einem einzigen Bilde vereinigt werden. Der Einfachheit wegen wird vielleicht die Darstellung der Theorie dieses *besonderen Falles* manchem Leser nicht unwillkommen seyn. Ich lege die gewöhnliche Bezeichnung, die auch Beer in seinem trefflichen Buche über *höhere Optik* gewählt hat, zu Grunde, so wie ich die Kenntnifs dessen voraussetze, was dort über die Zerlegung eines Wellensystems in mehrere andere mitgetheilt ist, obgleich er die Beugung nicht darin abgehandelt hat. Was für die Elongation gilt, gilt bekanntlich auch für die Oscillationsgeschwindigkeit, wenn man statt der Amplitude die Vibrations-Intensität setzt, weil die Vibrationsgeschwindigkeiten zweier gleichen Wellensysteme ebenso addirt werden wie ihre Elongationen, und sich die Amplituden wie die Vibrations-Intensitäten verhalten.

Fällt ein homogener Lichtbüschel $paqb$ Fig. 4 Taf. IV senkrecht auf die Oeffnung ab , so kann man die Vibra-

tionsgeschwindigkeit jedes Aethertheilchens in dieser Oeffnung durch

$$y = p \sin \frac{2\pi}{\lambda} (vt - x)$$

ausdrücken, wenn p die Vibrations-Intensität, v die Geschwindigkeit des Lichtes, t die Zeit, welche seit dem Moment verflossen ist, in welchem die Aethertheilchen der Lichtquelle zu vibriren angefangen haben, x der Abstand dieser Lichtquelle von der Oeffnung ab , und λ die Wellenlänge dieser Lichtgattung ist. Man kann sich dabei vorstellen, es sey einfachstes, also homogenes, nur in einer Ebene polarisirtes Licht. — Was alsdann für eine Polarisationssebene gilt, gilt für alle und folglich auch für ihre Gesamtheit.

Betrachtet man nun nach dem Huyghens'schen Princip jedes Aethertheilchen in der Oeffnung ab als den Mittelpunkt einer Welle, so ergibt sich für irgend ein Aethertheilchen e in der Richtung des gebeugten Strahles dg , welcher mit dem einfallenden Licht ap den Winkel ψ bildet, die gleichzeitige Oscillations-Geschwindigkeit auf folgende Weise: Indem die zu de senkrechten Schwingungen von e später anfangen als die von d , weil das Aethertheilchen e um den Weg $de - db \sin \psi$ von ihm vorwärts liegt, so ist seine Oscillations-Geschwindigkeit:

$$y = p \sin \frac{2\pi}{\lambda} (vt - x - db \sin \psi).$$

Denkt man sich nun, daß alle Aethertheilchen in der rechteckigen Oeffnung ab gleichen Abstand von einander haben, und daß der Breite ab nach, die Zahl derselben durch $n + 1$, der Höhe nach durch $m + 1$ ausgedrückt sey, und ist die Breite der Oeffnung gleich a , so ist auf ab der Abstand db für das erste Aethertheilchen bei b gleich $= \frac{1}{2} \cdot \frac{a}{(n+1)}$, für das zweite $= \frac{3}{2} \cdot \frac{a}{n+1}$ und für das z te ist $db = \frac{2z-1}{2} \cdot \frac{a}{n+1}$. Bezeichnet man darum die Oscillations-Geschwindigkeit der einzelnen Aethertheilchen auf b c,

der Folge nach, für das erste, zweite, dritte u. s. w. von b an gerechnet durch $y_1, y_2, y_3 \dots y_{n+1}$, so ist

$$y_1 = p \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - \frac{1}{2} \cdot \frac{a}{n+1} \cdot \sin \psi \right)$$

$$y_2 = p \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - \frac{3}{2} \cdot \frac{a}{n+1} \cdot \sin \psi \right)$$

$$y_3 = p \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - \frac{5}{2} \cdot \frac{a}{n+1} \cdot \sin \psi \right)$$

$$y_{n+1} = p \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - \frac{2n+1}{2} \cdot \frac{a}{n+1} \cdot \sin \psi \right)$$

Findet nun die Vereinigung aller dieser Systeme in einer beliebigen Entfernung $eg = \delta$, die aber für alle gleich ist, statt, so ist die resultirende Oscillations-Geschwindigkeit in g , gleich der Summe der Oscillations-Geschwindigkeiten

$$y_1 = p \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - \delta - \frac{1}{2} \cdot \frac{a}{n+1} \sin \psi \right)$$

$$y_2 = p \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - \delta - \frac{3}{2} \cdot \frac{a}{n+1} \sin \psi \right)$$

$$y_3 = p \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - \delta - \frac{5}{2} \cdot \frac{a}{n+1} \sin \psi \right)$$

$$y_{n+1} = p \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - \delta - \frac{2n+1}{2} \cdot \frac{a}{n+1} \sin \psi \right)$$

Jedes Wellensystem von der Form

$$y_m = p \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - \delta - \frac{2m-1}{2} \cdot \frac{a}{n+1} \sin \psi \right)$$

läßt sich in zwei andere in der nämlichen Ebene schwingende Systeme von der Vibrations-Intensität $\frac{p}{\sqrt{2}}$ zerlegen, von denen das eine dem y_m um $\frac{\lambda}{8}$ nachfolgt, das andere um $\frac{\lambda}{8}$ vorausgeht. Diese beiden Systeme sind:

$$w_m = \frac{p}{\sqrt{2}} \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - \delta - \frac{2m-1}{2} \cdot \frac{a}{n+1} \sin \psi + \frac{\lambda}{8} \right)$$

$$s_m = \frac{p}{\sqrt{2}} \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - \delta - \frac{2m-1}{2} \cdot \frac{a}{n+1} \sin \psi - \frac{\lambda}{8} \right)$$

Umgekehrt vertritt auch die Summe zweier solcher Systeme w_m und s_m wieder das erste y_m . Setzt man nun

$$\frac{2\pi}{\lambda}(vt - x - \delta + \frac{\lambda}{8}) = V_1,$$

$$\frac{2\pi}{\lambda}(vt - x - \delta - \frac{\lambda}{8}) = V_2,$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{a}{n+1} \sin \psi = i \text{ und } \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{a}{n+1} \sin \psi = u,$$

so werden alle obigen Systeme, indem man für m die Werthe 1, 2, 3 ... $n+1$ einführt, ausgedrückt durch:

$$y_1 = \frac{p}{\sqrt{2}} \sin(V_1 - i) + \frac{p}{\sqrt{2}} \sin(V_2 - i)$$

$$y_2 = \frac{p}{\sqrt{2}} \sin(V_1 - i - u) + \frac{p}{\sqrt{2}} \sin(V_2 - i - u)$$

$$y_3 = \frac{p}{\sqrt{2}} \sin(V_1 - i - 2u) + \frac{p}{\sqrt{2}} \sin(V_2 - i - 2u)$$

$$y_{n+1} = \frac{p}{\sqrt{2}} \sin(V_1 - i - nu) + \frac{p}{\sqrt{2}} \sin(V_2 - i - nu)$$

und wenn man die Klammern auflöst, so wird:

$$y_1 = \frac{p}{\sqrt{2}} (\sin V_1 \cos i + \cos V_1 \sin i + \sin V_2 \cos i + \cos V_2 \sin i)$$

$$y_2 = \frac{p}{\sqrt{2}} (\sin V_1 \cos(i+u) + \cos V_1 \sin(i+u) + \sin V_2 \cos(i+u) + \cos V_2 \sin(i+u))$$

$$y_{n+1} = \frac{p}{\sqrt{2}} [\sin V_1 \cos(i+nu) + \cos V_1 \sin(i+nu) + \sin V_2 \cos(i+nu) + \cos V_2 \sin(i+nu)]$$

weil aber

$$\cos i + \cos(i+u) + \dots \cos(i+nu) = \frac{\sin\left(\frac{n+1}{2}u\right) \cos\left(i + \frac{nu}{2}\right)}{\sin \frac{u}{2}}$$

und

$$\sin i + \sin(i+u) + \dots \sin(i+nu) = \frac{\sin\left(\frac{n+1}{2}u\right) \sin\left(i + \frac{nu}{2}\right)}{\sin \frac{u}{2}},$$

so ist die Summe aller dieser Oscillations-Geschwindigkeiten oder

$$\begin{aligned}\Sigma(y_{n+1}) &= \frac{p}{\sqrt{2}} \frac{\sin\left(\frac{n+1}{2}u\right)}{\sin \frac{u}{2}} \left[\sin V_1 \cos\left(i + \frac{nu}{2}\right) \right. \\ &\quad \left. + \cos V_1 \sin\left(i + \frac{nu}{2}\right) + \sin V_2 \cos\left(i + \frac{nu}{2}\right) \right. \\ &\quad \left. + \cos V_2 \sin\left(i + \frac{nu}{2}\right) \right] \\ &= \frac{\sin\left(\frac{n+1}{2}u\right)}{\sin \frac{u}{2}} \left[\frac{p}{\sqrt{2}} \sin\left(V_1 + i + \frac{nu}{2}\right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{p}{\sqrt{2}} \sin\left(V_2 + i + \frac{nu}{2}\right) \right].\end{aligned}$$

Die beiden in Klammern stehenden Systeme sind, wenn man die Werthe von V_1 , V_2 , i und u wieder einführt, nur um $+\frac{\lambda}{8}$ und $-\frac{\lambda}{8}$ verschieden und vereinigen sich deshalb wieder zu dem einzigen System:

$$\Sigma(y_{n+1}) = p \frac{\sin\left(\frac{\pi}{\lambda} a \sin \psi\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{\lambda} \cdot \frac{a}{n+1} \sin \psi\right)} \cdot \sin \left[\frac{2\pi}{\lambda} (vt - x - \delta - \frac{a}{2} \sin \psi) \right].$$

Wegen der Kleinheit des Nenners kann man aber für $\sin\left(\frac{\pi}{\lambda} \cdot \frac{a}{n+1} \sin \psi\right)$ den Bogen selbst setzen; dann wird

$$\Sigma(y_{n+1}) = (n+1)p \frac{\sin\left(\frac{\pi}{\lambda} a \sin \psi\right)}{\frac{\pi}{\lambda} a \sin \psi} \cdot \sin \left[\frac{2\pi}{\lambda} (vt - x - \delta - \frac{a}{2} \sin \psi) \right].$$

Dieses ist also die Oscillations-Geschwindigkeit des aus einer Reihe von $n+1$ Aethertheilchen resultirenden Systems; durch die ganze Oeffnung, welche $m+1$ solche Reihen hat, wird darum die Summe aller oder

$$\Sigma y_{(n+1)(n+1)} = (m+1)(n+1)p \frac{\sin\left(\frac{\pi}{\lambda} a \sin \psi\right)}{\frac{\pi}{\lambda} a \sin \psi} \times \sin \left[\frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - \delta - \frac{a}{2} \sin \psi \right) \right].$$

Die Vibrations-Intensität des resultirenden Systems ist demnach

$$(m+1)(n+1)p \frac{\sin\left(\frac{\pi}{\lambda} a \sin \psi\right)}{\frac{\pi}{\lambda} a \sin \psi}.$$

Wenn man nun die Vibrations-Intensität des der Oeffnung ab auf dem Schirm senkrecht gegenüberliegenden Bildes gleich *Eins* setzt, so ist die Vibrations-Intensität jedes anderen, durch den unter dem Winkel ψ geneigten Büschel, entstehenden Bildes

$$\text{I. } A = \frac{\sin\left(\frac{\pi}{\lambda} a \sin \psi\right)}{\frac{\pi}{\lambda} a \sin \psi}.$$

Die Lichtstärke aber entspricht dem Quadrat dieser Vibrations-Intensität und die Oscillations-Geschwindigkeit wird durch

$$\text{II. } u = A \sin \left[\frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - \delta - \frac{a}{2} \sin \psi \right) \right]$$

ausgedrückt.

Fällt nun ein Lichtstrahl $apbq$ Fig. 5 Taf. IV senkrecht auf ein Gitter ab von $n+1$ Oeffnungen, so werden, wie oben gezeigt worden, alle mit der Richtung eines gebeugten Büschels ac parallelen Büschel durch das Objectivglas in einem Punkt g wieder vereinigt. Die Vibrations-Geschwindigkeit in diesem Punkt ist alsdann die Summe der Vibrations-Geschwindigkeiten, welche von den einzelnen Büscheln nach der Formel II bestimmt sind. Es sind also nur die Werthe von δ für die einzelnen Büschel zu bestimmen, wenn die Breite der Oeffnungen wie früher durch a und die Neigung des gebeugten Strahls gegen das senkrecht einfallende Licht durch ψ bezeichnet wird.

Zieht man durch b eine Linie bc senkrecht zu dem gebogenen Strahl ac , so ist der Abstand eines in der Mitte der Oeffnung u liegenden Aethertheilchens von der Linie bc oder $uw = uv + vw = \frac{a}{2} \sin \psi + d$. Der Werth von vw oder d ist aber für das Aethertheilchen in der Mitte der ersten Oeffnung bei b gleich Null, also $d_1 = 0$. Für das Aethertheilchen in der Mitte der zweiten Oeffnung ist der entstehende Werth von vw oder $d_2 = e \sin \psi$. Für das in der dritten Oeffnung ist $d_3 = 2e \sin \psi$ und für das in der letzten Oeffnung ist $d_{z+1} = ze \sin \psi$. Nun sind die Abstände des Vereinigungspunkts g von der Linie bc wieder als gleich anzusehen. Bezeichnet man darum den Abstand p, g durch s , so erhält man die Werthe von δ für den ersten, zweiten, dritten Büschel durch $d_1 + s, d_2 + s, d_3 + s, \dots, d_{z+1} + s$, folglich durch $0 + s, e \sin \psi + s, 2e \sin \psi + s, \dots, ze \sin \psi + s$. Führt man darum in die Formel II diese Werthe von δ nach einander ein, so erhält man die Vibrations-Geschwindigkeiten aller einzelnen Büschel in der Vereinigungsweite g . Bezeichnet man diese der Folge nach durch $U_1, U_2, U_3, \dots, U_{z+1}$, so ist:

$$U_1 = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - s - \frac{a}{2} \sin \psi \right)$$

$$U_2 = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - s - \frac{a}{2} \sin \psi - e \sin \psi \right)$$

$$U_3 = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - s - \frac{a}{2} \sin \psi - 2e \sin \psi \right)$$

$$U_{z+1} = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - s - \frac{a}{2} \sin \psi - ze \sin \psi \right).$$

Die Summirung dieser Systeme geschieht auf dieselbe Weise wie oben, indem man nur

$$p = A, \quad i = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{a}{2} \sin \psi \quad u = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot e \sin \psi,$$

$$V_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - s + \frac{\lambda}{8} \right), \quad V_2 = \frac{2\pi}{\lambda} \left(vt - x - s - \frac{\lambda}{8} \right)$$

und $n = z$ setzt.

Man erhält dadurch für die Summe aller U , nach erfolgter Reduction:

$$\Sigma(U_{z+1}) = A \frac{\sin\left((z+1)\frac{\pi e}{\lambda} \sin \psi\right)}{\sin\left(\frac{\pi e}{\lambda} \sin \psi\right)} \cdot \sin \frac{2\pi}{\lambda} (vt - x - s + \frac{a}{2} \sin \psi + ze \sin \psi).$$

Es ist also die resultirende Oscillations-Geschwindigkeit auch ausgedrückt durch

$$\text{III. } \Sigma(U_{z+1}) = (z+1) A \frac{\sin\left((z+1)\frac{\pi e}{\lambda} \sin \psi\right)}{(z+1) \sin\left(\frac{\pi e}{\lambda} \sin \psi\right)} \times \sin \frac{2\pi}{\lambda} (vt - x - s + \frac{a}{2} \sin \psi + ze \sin \psi).$$

Die Vibrations-Intensität des resultirenden Lichtes ist darum, wenn man den Werth von A aus der Formel I wieder einführt, ausgedrückt durch

$$\text{IV. } J = (z+1) \cdot \frac{\sin\left(\frac{\pi a}{\lambda} \sin \psi\right)}{\frac{\pi a}{\lambda} \sin \psi} \cdot \frac{\sin\left((z+1)\frac{\pi e}{\lambda} \sin \psi\right)}{(z+1) \sin\left(\frac{\pi e}{\lambda} \sin \psi\right)}.$$

Die Intensität des Lichtes oder das Quadrat von J hängt also von zwei Factoren ab. Nun erlangt der zweite Factor sein Maximum, wenn er gleich 1 wird. In diesem Fall muß der Sinus des Bogens $(z+1)\frac{\pi e}{\lambda} \sin \psi$ gleich dem Bogen selbst seyn.

Es ist aber

$$\sin\left((z+1)\frac{\pi e}{\lambda} \sin \psi\right) \text{ nur dann gleich } (z+1)\frac{\pi e}{\lambda} \sin \psi$$

$$\text{wenn } \frac{\pi e}{\lambda} \sin \psi = 0, \text{ oder } \pm \pi, \pm 2\pi, \pm 3\pi \dots \pm m\pi$$

ist. Für das mittelste Spectrum, wo $\psi = 0$, erhält man alsdann die Lichtstärke

$$J^2 = (z+1)^2.$$

Die Einheit dafür ist, nach dem früheren, die durch eine einzige Oeffnung hervorgebrachte. Das nächste Maximum, für welches $\frac{\pi e}{\lambda} \sin \psi = \pm \pi$ ist, hat die Lichtstärke

$$J_2^2 = (z+1)^2 \cdot \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi a}{\lambda} \sin \psi\right)}{\frac{\pi a}{\lambda} \sin \psi} \right)^2$$

und hängt also von dem Verhältniß von a zu e ab. In unserem Fall ist, wie ich bei der Beschreibung des benutzten Gitters gesagt, $a=0,0116$ und $e=0,0375$, genauer $0,03749$, folglich a ohngefähr $\frac{1}{3}e$. Nimmt man diesen Werth dafür an, so wird also, wenn $\frac{\pi e}{\lambda} \sin \psi = \pm \pi$, folglich $\sin \psi = \pm \frac{\lambda}{e}$ ist, der Ausdruck für

$$J_2^2 = (z+1)^2 \left(\frac{\sin \frac{\pi}{\lambda} \cdot \frac{e}{3} \cdot \frac{\lambda}{e}}{\frac{\pi}{\lambda} \cdot \frac{e}{3} \cdot \frac{\lambda}{e}} \right)^2 = (z+1)^2 \left(\frac{\sin \frac{\pi}{3}}{\frac{\pi}{3}} \right)^2.$$

Der Werth von $\left(\frac{\sin \frac{\pi}{3}}{\frac{\pi}{3}} \right)^2$ ist aber gegen den Werth des

zweiten Factors in IV, der jetzt $= i$ ist, verschwindend klein, und es läßt sich auf ähnliche Art leicht zeigen, daß

überhaupt selbst die Maxima von $\left(\frac{\sin\left(\frac{\pi a}{\lambda} \sin \psi\right)}{\frac{\pi a}{\lambda} \sin \psi} \right)^2$ gegen

diejenigen des zweiten Factors verschwindend klein sind, so daß man wegen der Lichtstärke, welche die Maxima des zweiten Factors auf dem Schirm hervorbringen, die andern gar nicht wahrnehmen kann. Um ein vollständiges Bild der entstehenden Spectra zu erhalten, müßte man die Intensitätscurve construiren, die man erhält, wenn man die gegebenen Werthe von e und a in die Formel IV einführt und alsdann auf die Abscissenlinie die steigenden Werthe von $\frac{\pi e}{\lambda} \sin \psi = 0, \frac{\pi}{4}, \frac{2\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}$ u. s. w. aufträgt, die Ordinaten aber, dem diesen Werthen entsprechenden Werth von J^2 nach Formel IV gleich macht. Dieß ist aber hier nicht nöthig, weil wir schon gezeigt haben, daß das erste

helle Spectrum dahin fällt, wo $\frac{\pi e}{\lambda} \sin \psi = \pm \pi$, folglich wo $\lambda = e \sin \psi$ ist.

Wenn nun der senkrechte Abstand des Schirmes von dem Objectivglas $= B$ und der Abstand des Punktes, wohin das erste helle Spectrum des gebeugten Lichtes von der Wellenlänge λ fällt, $= A$ gesetzt wird, so ist

$$\tan \psi = \frac{A}{B}.$$

Bei meinen Versuchen erreichte ψ nur solche Werthe, bei denen man ohne Fehler den Sinus für die Tangente setzen kann, und darum ist auch

$$\lambda = e \cdot \frac{D}{B} \quad \lambda = e \cdot \frac{A}{B}.$$

Die Gröfse von A läfst sich auf dem Schirme oder der fluorescirenden Substanz, so wie auf dem photographischen Papier mit dem Zirkel messen. Schon aus diesem Grunde ist ein solcher Gitterversuch in Vorlesungen ungemein anregend, indem die Zuhörer selbst auf die leichteste Art die Wellenlänge jeder einfachen Farbe bestimmen können. Das genaueste Verfahren ist natürlich, dafs man den Abstand zweier gleichliegenden Punkte, rechts und links von der Mitte, misst und für A die Hälfte davon nimmt.

So habe ich z. B. die Wellenlänge des bei der Linie F fehlenden oder dieselbe zunächst umgebenden Lichtes bestimmt, weil diese in dem ersten und zweiten Beugungsspectrum sich besonders deutlich zeigt. Für dieselbe war bei einer Messung $A = 93^{\text{mm}}$ und $B = 7220^{\text{mm}}$, folglich $\lambda = 0,03749 \cdot \frac{93}{7220} = 0,000483^{\text{mm}}$, während Fraunhofer durch sein Verfahren $0,000485$ gefunden hat.

Auf dem Chininpapier ist wie oben gesagt, die Gränze des Spectrums gegen die Mitte hin so bestimmt, dafs man sie bis auf $\frac{1}{4}^{\text{mm}}$ genau angeben kann, wenn man den Abstand des äufsersten Randes der unsichtbaren oder der brechbarsten Strahlen links, von demselben Rande rechts, misst und dazu die Breite des mittelsten Bildes addirt. Diese Correction ist nothwendig, weil sich die Ränder auf beiden Seiten

um ebensoviel ausbreiten. Ist darum die Breite des Bildes von dem Spalt s auf dem Schirm gleich δ , so muß man zu dem beobachteten Abstand A noch $\frac{\delta}{2}$ addiren. War die Weite des Spaltes $\frac{1}{2}$ mm, so betrug auch die Breite seines Bildes ebensoviel, wenn A und B nicht viel verschieden waren. Bei den dunkeln Linien Fraunhofer's ist diese Correction nicht nöthig, und bei den nachstehenden Beobachtungen ist sie bei dem angegebenen Werth von A schon angebracht.

Der Kürze wegen will ich nun die Wellenlänge der äußersten Strahlen, für welche A den kleinsten Werth hat, und die folglich auf die Gränze des Unsichtbaren fallen durch λ_u , die Wellenlänge derer, welche an die innere Gränze des Sichtbaren fallen durch λ_i , derer, die an die äußere, rothe Gränze des Sichtbaren fallen durch λ_r , und diejenigen, welche auf eine der Fraunhofer'schen Linien fallen, sey es auf F oder H , durch $\lambda_f, \lambda_h \dots$ bezeichnen.

Ebenso werde der Abstand, wohin die angegebenen Lichtarten von der Mitte des Spectrums fallen, entsprechend dem $\lambda_u, \lambda_i, \lambda_r, \lambda_f, \lambda_h \dots$ durch A_u, A_i, A_r, A_f, A_h bezeichnet

Zuerst suchte ich die Werthe von λ_u , indem ich annahm, daß λ_r bekannt sey, durch die Gleichung $\frac{\lambda_u}{\lambda_r} = \frac{A_u}{A_r}$, und setzte für λ_r den obigen Werth 0,000485 mm. Nachstehende Zahlen geben die beobachteten Werthe von A_u und A_r bei verschiedenen Größen von B und die daraus abgeleitete Größe von λ_u .

A_u mm	A_r mm	λ_u mm
70	93	0,0003570
50,5	70	0,0003505
55,5	76	0,0003507
63,5	87	0,0003544
62,5	86,2	0,0003522
61,5	85	0,0003513

Daraus ergibt sich als mittlere Wellenlänge für das brechbarste Licht 0,0003527 mm.

Nun erst bestimmte ich λ durch die unmittelbare Berechnung, indem ich auch B ausmaß.

Die Resultate sind in folgendem angegeben.

1. Auf Chininpapier:

A	B	$e \cdot \frac{A}{B} = \lambda$
mm	mm	mm
55,5	5920	0,0003514
50,5	5250	0,0003606
47,5	5080	0,0003505
70	7220	0,0003631
50,5	5290	0,0003578
55,5	5960	0,0003491
50	5270	0,0003556
61,5	6660	0,0003462
49	5270	0,0003485
49,75	5270	0,0003535
50,25	5275	0,0003574
49,5	5275	0,0003518
50	5275	0,0003575
49,75	5275	0,0003532

Das Mittel für λ ist demnach 0,0003540. Unter diesen Messungen sind mehrere für dasselbe B , aber für verschiedene Weiten des Spaltes s .

2. Auf Chininlösung, die in einen Glastrog gegossen war, konnte nicht so genau gemessen werden. Es ergab sich $\lambda = 0,0003508$ bis $0,0003591$.

3. Auf Curcumaepapier glaubte ich zuerst, das Spectrum sey schon in der Nähe der Linie HH begränzt und es kämen also darauf die äußersten brechbaren Strahlen nicht zum Vorschein. Auch hier war das Spectrum gegen die Mitte hin bestimmt begränzt. Für die Wellenlänge der äußersten Strahlen ergab sich $\lambda = 0,0003956$ bis $0,0004016$, folglich nicht weniger und nicht mehr, als ohngefähr die Wellenlänge der äußersten sichtbaren Strahlen. Durch ein später angewandtes und nachher zu beschreibendes Verfahren aber fand ich, daß außerhalb jener Gränze, gegen die Mitte hin, allerdings noch eine Fortsetzung des Spectrums auf Curcuma vorkommt, die ebenfalls scharf begränzt, aber viel weniger intensiv erscheint. Für dieses war die Wel-

lenlänge der brechbarsten Strahlen 0,0003574, 0,0003518, 0,0003553, 0,0003532, also im Mittel $= 0,0003555$.

4. Auf einem mit Rofskastanienauszug gefüllten Glas-trog erhielt ich für λ , die Werthe 0,0003521 bis 0,0003601, konnte aber wegen des dicken Glases nicht genau messen.

5. Auf einem Lineal von Uranglas sieht man die Gränzen gegen die Mitte hin sehr scharf; sie erstreckt sich aber nicht so weit und ich erhielt für das kleinste λ nur 0,0003856 bis 0,0003911. Noch schöner sieht man die scharfe Begränzung des Spectrums auf einen Würfel von demselben Glase.

Indem meine Untersuchungen in einem sehr großen Locale vorgenommen wurden, konnte ich nur eine unvollkommene Dunkelheit erreichen. Vieles Licht rührte aber auch von der ziemlich großen Oeffnung am Heliostat her. Ich hoffte mir nun dadurch zu helfen, daß ich vor diese Oeffnung ein violettes Glas hielt. Das Licht, welches auf mein Gitter fiel, war also nur eine Mischung von Violett, wenig Roth und Theilen der übrigen Lichtgattungen nebst viel unsichtbaren Strahlen. Wie angenehm war ich überrascht, als nun das Ende des Spectrums mit noch viel größerer Deutlichkeit zum Vorschein kam und keinen Zweifel mehr an der vollkommensten Begränzung übrig liefs; *ja als diese sich sogar auf gewöhnlichem Papier zeigte und genau dieselbe Länge hatte.* Nun erschien auch die oben erwähnte Verlängerung des Spectrums auf Curcuma, nur blasser als der sonst sichtbare Theil. Der dunkle Raum zwischen dem ersten und zweiten Spectrum war jetzt ebenfalls mit sichtbar gewordenem Lichte ausgefüllt, wie Fig. 3 Taf. IV darstellt.

Dieselben Resultate erhielt ich natürlich auch, als ich das violette Glas zwischen das Gitter und den Schirm hielt. Es war mir aber nun interessant auch auf einem Porcellan-täfelchen, wie sie Stokes beschreibt, das Spectrum aufzufangen, und *da war keine Spur von Verlängerung zu bemerken*; das Spectrum hörte auf, wo $\lambda = 0,0003956$ bis $0,0004013^{\text{mm}}$ ist. Die Gränze ging also bis zu den äußersten sichtbaren Strahlen.

Diefs veranlafste mich nun durch die eingeschlagene Methode mittelst des Gitters auch die Wellenlänge des äussersten Roth zu bestimmen. Es ergab sich dafür $\lambda = 0,0007064$.

Vergleicht man die sämtlichen Resultate, so zeigt sich also, dass die Wellenlänge für die äussersten sichtbaren Strahlen beim

Roth = 0,0007064

für die äussersten sichtbaren Strahlen beim

Violett = 0,0003956

und für d. brechbarsten unsichtbaren Strahlen = 0,0003540

ist. Dafs also das Licht vom äussersten Roth bis zum brechbarsten unsichtbaren Strahl eine vollkommene Octave enthält.

In der Hoffnung, dass dieser Satz trotz der unbestimmten Gränzen des Spectrums vom Flintglas auf Chinin bestätigt werden könnte, erzeugte ich dieses Spectrum mit Hülfe desselben Objectivglases und eines Münchener Flintglasprismas von 45° in dem Abstand von 7 Metern. Es kamen sehr viele Fraunhofer'sche und Stokes'sche Linien mit grosser Deutlichkeit auf dem Chininpapier zum Vorschein. Ich maafs ihre Entfernungen von der Linie *B* und trug sie als Ordinaten auf eine Abscissenlinie, auf welcher die einzelnen Abstände der Ordinaten durch die Differenz der entsprechenden Wellenlängen ausgedrückt sind, welche nach Fraunhofer zwischen

B und *C* . . . 320

C und *D* . . . 671

D und *E* . . . 623

E und *F* . . . 409

F und *G* . . . 560

G und *H* . . . 333

und nach dem Obigen zwischen

H und *u* . . . 616 Zehn-Milliontel-Millimeter

betragen.

Dadurch erhielt ich die in Fig. 6 Taf. IV abgebildete Curve, die auch von *H* bis *u* sich genau dem Gesetze der übrigen Theile anzuschliessen scheint.

Demnach bestätigt auch das Spectrum des Prisma die Begränzung des unsichtbaren Lichtes bei der Länge von 354 Milliountel-Millimetern.

Ich glaube, daß wenn man dieselbe Construction nach dem mit Bergkrystall- und Crownglasprismen erhaltenen Spectrum anstellt, und den Unterschied zwischen der Wellenlänge des äußersten sichtbaren und des brechbarsten Lichtes ebenfalls gleich 416 annimmt, derselbe Gränzwertb gefunden werde; denn die große Differenz in der Länge beider Spectra rührt doch nur davon her, daß das Zerstreuungsvermögen für die brechbarsten Strahlen beim Bergkrystall viel größer ist als beim Crownglas. Gewöhnlich nimmt man an, daß die unsichtbaren Strahlen größtentheils nicht durch das Crownglas hindurchgehen und daß deshalb das Spectrum des letztern so kurz sey. Um mich zu belehren, habe ich das Beugungsspectrum durch transparente, weiße Glasplatten von verschiedener Dicke auf Chininpapier fallen lassen; aber nie eine Verkürzung desselben in dem Raum von H bis a bemerkt. Dagegen ist an dieser Stelle das Spectrum natürlich blasser geworden, je dicker das Glas war.

Indem das unsichtbare Licht in dem äußersten Beugungsspectrum sehr dicht beisammen ist, kann man es zu noch vielen wissenschaftlichen Versuchen benutzen. Ich habe deshalb da wo es hinfiel ein kleines Loch in dem Schirm gemacht. *Der durchgehende Strahl war auf Porcellan vollkommen unsichtbar*, kam aber auf fluorescirenden Mitteln zum Vorschein. Diefß veranlaßte mich zu andern Versuchen über Polarisation, Doppelbrechung und Dispersion des unsichtbaren Lichtes, worüber ich später Mittheilungen machen will.

Schließlich bemerke ich noch, daß zur Anstellung obiger Versuche, wenn mehr das Qualitative als das Quantitative berücksichtigt und also keine große Genauigkeit erfordert wird, auch ein Objectivglas von 2 bis 3 Fufs Brennweite und ein kleineres Gitter genügt.

Carlsruhe, im März 1856.

III. Ueber eine neue Formel zum Höhenmessen mit dem Barometer; vom Generalmajor Baeyer.

Laplace hat im IV. Bande der *Mécanique céleste* p. 292 zur Berechnung der Höhen aus correspondirenden Barometerständen folgende Formel gegeben:

$$r - a = 18336^{\text{met}} (1 + 0,002845 \cos 2\psi) \left[1 + \frac{2(t' + t)}{1000} \right].$$

$$\left(1 + \frac{r-a}{a} \right) \left\{ \log \frac{b'}{b} + \frac{r-a}{a} \cdot 0,868589 \right\},$$

wo a und r die Abstände der unteren und oberen Station vom Centrum der Erde, t' und t , b' und b die Temperaturen nach der 100theiligen Scala und die auf 0° reducirten Barometerstände an der unteren und oberen Station, und ψ die geographische Breite in 100theiligen Graden bedeuten.

Für Toisen, Sexagesimal-Theilung und Reaumur'sche Grade geht diese Formel über in

$$r - a = 9407^{\text{r}},73 (1 + 0,002595 \cos 2\psi) \left[1 + \frac{(t' + t)}{400} \right].$$

$$\left(1 + \frac{r-a}{a} \right) \left\{ \log \frac{b'}{b} + \frac{r-a}{a} \cdot 0,868589 \right\}.$$

Nach der theoretischen Ableitung dieser Formel ist der erste Zahlenfactor $= \frac{B}{(\rho)} \cdot 2,30258509 = 18309^{\text{met}},88$, wenn die Barometerhöhe B im Niveau des Meeres bei 0° Temperatur $= 0^{\text{met}},76$ und (ρ) die Dichtigkeit der Luft bei 0° gegen Quecksilber nach Biot und Arago $= \frac{1}{10463}$ gesetzt wird. Um die Theorie mit den Beobachtungen in Uebereinstimmung zu bringen, hat Ramond diesen Coëfficienten auf 18336^{met} erhöhen müssen, und den Temperatur-Factor, der nach der theoretischen Entwicklung $\equiv \left(1 + \frac{t' + t}{2} \cdot 0,00375 \right)$ gefunden wurde, hat Laplace selbst, aus demselben Grunde wie Ramond in $\left(1 + \frac{2(t' + t)}{1000} \right)$ verwandelt.

Dessenungeachtet weichen aber die barometrisch gemessenen Höhen unter Umständen, von den trigonometrisch bestimmten, noch immer um grössere Quantitäten ab, als sich erwarten liesse, wenn alle Theile der Formel mit der Natur der Sache im Einklange wären.

Bei einer näheren Prüfung der einzelnen Theile fällt der größte Verdacht auf die Function $\frac{t'+t}{2}$, welche Laplace als die einfachste willkürlich angenommen hat. Wenn dieselbe genügte, so müßte eine Luftsäule der Atmosphäre unter demselben Druck, in welcher sich die Temperaturen stetig und mannigfach so ändern, daß die Summe der Endtemperaturen gleich bleiben, stets einerlei Höhe behalten; dieß ist aber nicht der Fall. Z. B.

1.

Es sey an der unteren Station $t' = 8^{\circ}$ }
 „ „ oberen „ $t = 8^{\circ}$ } so ist $\frac{t'+t}{2} = 8^{\circ}$

2.

Es sey an der unteren Station $t' = 12^{\circ}$ }
 „ „ oberen „ $t = 4^{\circ}$ } so ist $\frac{t'+t}{2} = 8^{\circ}$

3.

Es sey an der unteren Station $t' = 4^{\circ}$ }
 „ „ oberen „ $t = 12^{\circ}$ } so ist $\frac{t'+t}{2} = 8^{\circ}$

Wenn eine Luftsäule der Atmosphäre bei gleichbleibendem Gewicht diese drei verschiedenen Temperatur-Vertheilungen annimmt, so wird sie, wie weiter unten gezeigt wird, im zweiten Fall höher, im dritten niedriger als im ersten seyn. Die Formel von Laplace giebt aber dafür gleiche Höhen und entspricht daher den durch Temperatur-Veränderungen hervorgebrachten Dichtigkeits-Verhältnissen der Atmosphäre nicht.

Ein sichtbares und sicheres Maafs für die Dichtigkeiten der übereinander gelagerten Luftschichten ist die Refraction. Bei gleichen Refractionen zwischen zwei Punkten auf der Erdoberfläche muß daher der Ausdruck der Temperatur in der Barometerformel stets denselben Werth, bei ungleichen Refractionen aber diesen analog, verschiedene Werthe geben.

Nimmt man für die drei obigen Fälle an, daß die Temperatur auf 50 Toisen Höhe um 1° R. ab- oder zunimmt, so findet man aus der Tabelle II in meiner Abhandlung über die Strahlenbrechung in der Atmosphäre (Astron. Nachrichten No. 980) die folgenden Coëfficienten der Strahlenbrechung

für den 1. Fall $K = 0,22789$

» » 2. » $K = 0,14291$

» » 3. » $K = 0,31287$

und ähnliche Verschiedenheiten müßte auch die Temperatur-Function in der Barometerformel zeigen, wenn sie bei denselben Barometerständen die richtigen Höhenunterschiede geben soll.

Bei der Strahlenbrechung kommt es weniger auf die Summe der Temperaturen, als auf ihre Differenz an. Ich werde daher aus diesem Gesichtspunkt die Differenz der Temperaturen einführen und eine Formel für Barometermessungen auf demselben Wege entwickeln, den ich in der erwähnten Abhandlung eingeschlagen habe.

Wenn sich zwei Luftmassen bei 0° unter dem Drucke B gleich hoher Quecksilbersäulen bei 0° befinden, so haben diese Luftmassen gleiche Dichtigkeiten (ρ). Giebt man aber bei unverändertem Druck der einen Luftmasse die Temperatur t , der anderen die Temperatur t' , so ändern sich ihre Dichtigkeiten und stehen im umgekehrten Verhältniß zu ihren Volumina. Wenn m die räumliche Ausdehnung der Luft, für einen Grad des Thermometers in Theilen des Volumens bei 0° bedeutet, so sind $1 + mt$ und $1 + mt'$ die Volumina. Nennt man ρ und ρ' die zugehörigen Dichtigkeiten, so findet die Gleichung

$$\rho(1 + mt) = \rho'(1 + mt')$$

statt.

Ändert man jetzt den Druck dieser Luftmassen unter Beibehaltung der Temperaturen t und t' , und giebt ihnen die Barometerhöhen b und b' , so verhalten sich nunmehr ihre Dichtigkeiten direct wie die Barometerhöhen und man erhält

Dessenungeachtet weichen aber die barometrisch gemessenen Höhen unter Umständen, von den trigonometrisch bestimmten, noch immer um grössere Quantitäten ab, als sich erwarten liesse, wenn alle Theile der Formel mit der Natur der Sache im Einklange wären.

Bei einer näheren Prüfung der einzelnen Theile fällt der grösste Verdacht auf die Function $\frac{t'+t}{2}$, welche Laplace als die einfachste willkürlich angenommen hat. Wenn dieselbe genügte, so müßte eine Luftsäule der Atmosphäre unter demselben Druck, in welcher sich die Temperaturen stetig und mannigfach so ändern, dafs die Summe der Endtemperaturen gleich bleiben, stets einerlei Höhe behalten; diefs ist aber nicht der Fall. Z. B.

1.

Es sey an der unteren Station $t' = 8^{\circ}$ }
 " " oberen " $t = 8^{\circ}$ } so ist $\frac{t'+t}{2} = 8^{\circ}$

2.

Es sey an der unteren Station $t' = 12^{\circ}$ }
 " " oberen " $t = 4^{\circ}$ } so ist $\frac{t'+t}{2} = 8^{\circ}$

3.

Es sey an der unteren Station $t' = 4^{\circ}$ }
 " " oberen " $t = 12^{\circ}$ } so ist $\frac{t'+t}{2} = 8^{\circ}$

Wenn eine Luftsäule der Atmosphäre bei gleichbleibendem Gewicht diese drei verschiedenen Temperatur-Vertheilungen annimmt, so wird sie, wie weiter unten gezeigt wird, im zweiten Fall höher, im dritten niedriger als im ersten seyn. Die Formel von Laplace giebt aber dafür gleiche Höhen und entspricht daher den durch Temperatur-Veränderungen hervorgerufenen Dichtigkeits-Verhältnissen der Atmosphäre nicht.

Ein sichtbares und sicheres Maafs für die Dichtigkeiten der übereinander gelagerten Luftsichten ist die Refraction. Bei gleichen Refractionen zwischen zwei Punkten auf der Erdoberfläche muß daher der Ausdruck der Temperatur in der Barometerformel stets denselben Werth, bei ungleichen Refractionen aber diesen analog, verschiedene Werthe geben.

Nimmt man für die drei obigen Fälle an, daß die Temperatur auf 50 Toisen Höhe um 1° R. ab- oder zunimmt, so findet man aus der Tabelle II in meiner Abhandlung über die Strahlenbrechung in der Atmosphäre (Astron. Nachrichten No. 980) die folgenden Coëfficienten der Strahlenbrechung

für den 1. Fall $K = 0,22789$

„ „ 2. „ $K = 0,14291$

„ „ 3. „ $K = 0,31287$

und ähnliche Verschiedenheiten müßte auch die Temperatur-Function in der Barometerformel zeigen, wenn sie bei denselben Barometerständen die richtigen Höhenunterschiede geben soll.

Bei der Strahlenbrechung kommt es weniger auf die Summe der Temperaturen, als auf ihre Differenz an. Ich werde daher aus diesem Gesichtspunkt die Differenz der Temperaturen einführen und eine Formel für Barometermessungen auf demselben Wege entwickeln, den ich in der erwähnten Abhandlung eingeschlagen habe.

Wenn sich zwei Luftmassen bei 0° unter dem Drucke B gleich hoher Quecksilbersäulen bei 0° befinden, so haben diese Luftmassen gleiche Dichtigkeiten (ρ). Giebt man aber bei unverändertem Druck der einen Luftmasse die Temperatur t , der anderen die Temperatur t' , so ändern sich ihre Dichtigkeiten und stehen im umgekehrten Verhältnisse zu ihren Volumina. Wenn m die räumliche Ausdehnung der Luft, für einen Grad des Thermometers in Theilen des Volumens bei 0° bedeutet, so sind $1 + mt$ und $1 + mt'$ die Volumina. Nennt man ρ und ρ' die zugehörigen Dichtigkeiten, so findet die Gleichung

$$\rho(1 + mt) = \rho'(1 + mt')$$

statt.

Ändert man jetzt den Druck dieser Luftmassen unter Beibehaltung der Temperaturen t und t' , und giebt ihnen die Barometerhöhen b und b' , so verhalten sich nunmehr ihre Dichtigkeiten direct wie die Barometerhöhen und man erhält

$$\varrho(1 + mt)b = \varrho'(1 + m't')b \dots (1).$$

Diese Gleichung gilt für trockene Luft. Die Luft im Freien enthält aber stets eine grössere und geringere Menge von Wasserdampf, und dieser hat eine geringere Dichtigkeit als die Luft. Bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur ist seine Dichtigkeit nach neueren Bestimmungen $= \frac{10}{15,224}$ oder nahe gleich $\frac{1}{3}$ der Luft. Bedeutet daher e den Theil der Barometerhöhe, welcher dem Wasserdampfe das Gleichgewicht hält, so ist dessen Gewicht, wenn es dem der Luft gleich angenommen wird, um $\frac{1}{3}$ zu groß. Für feuchte Luft, in welcher die Expansionen des Wasserdampfes e und e' sind, müßte daher anstatt b und b' gesetzt werden $b - \frac{1}{3}e$ und $b' - \frac{1}{3}e'$ und $B - \frac{1}{3}E$. Der Wasserdampf dehnt sich aber auch stärker aus als die trockene Luft und deshalb müßte m auf beiden Seiten der Gleichung (1) eine kleine Vergrößerung erfahren. Aus diesen entgegengesetzten Beziehungen scheint hervorzugehen und die Strahlenbrechung bestätigt es, daß der Wasserdampf in der Atmosphäre auf die Dichtigkeits-Verhältnisse nur einen geringen Einfluß hat; es soll daher vorläufig keine Rücksicht weiter darauf genommen werden.

Für die Einheit von ϱ und ϱ' in der obigen Gleichung nehme ich die Dichtigkeit des Quecksilbers bei 0° . Die Barometerhöhen haben ebenfalls 0° oder müssen darauf reducirt werden. Will man als Einheit die Dichtigkeit des Wassers bei 0° einführen, und nennt man d und d' die nach dieser Einheit gemessenen Dichtigkeiten der Luft, und Q das specifische Gewicht des Quecksilbers, so ist

$$\varrho = \frac{d}{Q}; \quad \varrho' = \frac{d'}{Q}.$$

Die Schwere, welche hier überall gleich angenommen wurde erleidet aber unter verschiedenen Breiten und in verschiedenen Höhen kleine Aenderungen, die berücksichtigt werden müssen. Als Einheit wird die Schwere im Niveau des Meeres unter 45° Breite angenommen und durch G bezeichnet. Bei verschiedenen Intensitäten der Schwere stehen

die Barometerhöhen mit denselben im umgekehrten Verhältniß. Sind daher b und b' zwei Barometerhöhen, g die Schwere von b , und G die Schwere von b' unter 45° Breite, so hat man

$$b \cdot g = b' \cdot G \text{ oder } b' = \frac{bg}{G}.$$

Hieraus folgt, daß b in Gleichung (1) mit $\frac{g}{G}$ multiplicirt werden muß, um es mit b' auf die Schwere unter 45° Breite zu bringen. Ist aber b' nicht unter 45° , sondern unter einer Polhöhe φ gemessen, unter welcher die Intensität der Schwere (g) war, so wird

$$b' = \frac{bg}{(g)}$$

seyn.

Die Intensitäten der Schwere in verschiedenen Höhen ein und derselben Lotlinie, deren Polhöhe φ ist, stehen im umgekehrten Verhältniß der Quadrate der Entfernung vom Centrum der Erde. Sind also r und a diese Entfernungen für g und (g) , so ist

$$\frac{g}{(g)} = \frac{a^2}{r^2} = \frac{1}{1 + \frac{2(r-a)}{a}}$$

wo in dem letzten Ausdruck das quadratische Glied im Nenner seiner Kleinheit wegen vernachlässigt ist.

In Bezug auf die Polhöhe nimmt die Schwere gegen den Aequator hin ab, gegen den Pol hin zu, und ist den Längen des Sekundenpendels proportional. Ist diese Länge unter der Polhöhe $\varphi = l$, unter der Polhöhe von $45^\circ = L$, so erhält man

$$(g)L = G \cdot l \text{ also}$$

$$(g) = \frac{Gl}{L} = G(1 - \beta \cos 2\varphi)$$

wo $\beta = 0,0025945$.

Wird der für (g) gefundene Werth oben eingeführt, so ergibt sich

$$\frac{g}{G} = \frac{(1 - \beta \cos 2\varphi)}{1 + \frac{2(r-a)}{a}}$$

und dies ist der Factor, mit welchem b in der Gleichung (1) multiplicirt werden muß, um die Gewichte der Quecksilbersäulen auf gleiche Intensitäten der Schwere und unter Berücksichtigung der Abnahme der Schwere in der Höhe, zu reduciren. Die Gleichung (1) geht daher über in

$$\varrho(1+mt)b' = \varrho'(1+mt') \frac{b(1-\beta \cos 2\varphi)}{1 + \frac{2(r-a)}{a}} \dots (2).$$

Wird in dieser Gleichung $t'=0^0$; $b'=B$ gleich der Barometerhöhe im Niveau des Meeres bei 0^0 , so wird $\varrho'=(\varrho)$ gleich der Dichtigkeit der Luft bei 0^0 im Niveau des Meeres, oder

$$\varrho = \frac{(\varrho)b(1-\beta \cos 2\varphi)}{B(1+mt) \left(1 + \frac{2(r-a)}{a}\right)} \dots (3).$$

Nach den Bestimmungen der Dichtigkeit der Luft gegen Quecksilber von Biot wird, für B in Toisen, $\frac{(\varrho)}{B}$ eine constante Größe¹⁾ und $= \frac{1}{4081^{\circ},56}$, wenn $(\varrho) = \frac{d}{Q}$, $d = 0,00129902417$; $Q = 13,5972^{\circ}$ ²⁾; $B = \frac{336^{\circ},905}{864}$ angenommen werden. Setzt man daher $N = \frac{(1-\beta \cos 2\varphi)}{4081,56}$, so geht die vorige Gleichung über in

$$\varrho = \frac{bN}{(1+mt) \left(1 + \frac{2(r-a)}{a}\right)} \dots (4).$$

Für eine andere Dichtigkeit ϱ' und die zugehörigen Werthe von b' , t' , welche in der Entfernung $R+h$ vom Centrum der Erde stattfinden, wird $a=R$ und $(r-a)=h$; man erhält daher

$$\varrho' = \frac{b'N}{(1+mt') \left(1 + \frac{2h}{R}\right)} \dots (5),$$

wo h die b' entsprechende Höhe über dem Meer und R den Krümmungsradius bedeuten. Wird $h=0$, so erhält

- 1) Wenn der ungleiche Gehalt an Wasserdampf unberücksichtigt bleibt.
- 2) Gehler's physik. Wörterb. Bd. 4, Seite 1515 und 1530.

man unter derselben Polhöhe φ , $\varphi' = \frac{b' N}{1 + m t'}$ und setzt man die Werthe von N in dieser und der Gleichung (4) einander gleich, so findet man

$$\frac{1}{b} = \frac{\varphi'(1 + m t')}{b' \varphi (1 + m t) \left(1 + \frac{2(r - a)}{a}\right)} \dots (6).$$

Da die Quecksilbersäule im Barometer der darüber befindlichen Luftsäule das Gleichgewicht hält, so wird bei dem Aufsteigen das Barometer um so viel fallen, wie das in Quecksilberhöhe ausgedrückte Gewicht der durchstiegenen Luftsäule beträgt. Zwischen der unendlich kleinen Veränderung der Barometerhöhe db und der zugehörigen Höhenänderung dr , wird daher die Gleichung stattfinden

$$db = -\varrho dr,$$

wo die Einheit von ϱ die Dichte des Quecksilbers bei 0° ist. Diese Gleichung mit der Gleichung (6) multiplicirt, giebt

$$\frac{db}{b} = -\frac{\varphi'(1 + m t')}{b'} \cdot \frac{dr}{(1 + m t) \left(1 + \frac{2(r - a)}{a}\right)}$$

Nach Gleichung (5) ist für eine Beobachtung in der Höhe h über dem Meere

$$\frac{\varphi'(1 + m t')}{b'} = \frac{N}{\left(1 + \frac{2h}{R}\right)} = N'.$$

Diesen Werth in die vorige Gleichung gesetzt und integrirt, giebt

$$\log b = -N' \int \frac{dr}{(1 + m t) \left(1 + \frac{2(r - a)}{a}\right)} + \text{const.}$$

Für die untere Station muß $r = a$ und $b = b'$ werden, daher ist die Constante $= \log b'$ und das vollständige Integral

$$\log \frac{b}{b'} = -N' \int \frac{dr}{(1 + m t) \left(1 + \frac{2(r - a)}{a}\right)} \dots (7).$$

Zur Bestimmung dieses Integrals muß der Uebergang von

der Temperatur t' in dem Standpunkte, zu der Temperatur t am Objecte ermittelt und als Function des Höhenunterschiedes dargestellt werden.

Die Wärmestrahlen, welche die Erde in den Weltraum sendet, gehen wie die Radian einer Kugel auseinander. Ich nehme daher an, dafs im Allgemeinen die Wärme mit der Entfernung von der Erde in einem quadratischen Verhältnifs abnimmt, und dafs das Gesetz der Wärmeabnahme durch eine Reihe des zweiten Ranges dargestellt werden kann.

Denkt man sich die Atmosphäre in Schichten getheilt, von welchem jede eine Toise Höhe hat, so giebt die Höhe eines Punktes in Toisen über dem Meere die Anzahl der Glieder dieser Reihe, und für irgend eine Höhe m ist die Wärmeabnahme an dieser Stelle das m te Glied der Reihe. Geht man von m nach einer gröfseren Höhe m' , so ist für den Höhenunterschied $m' - m$ das m te Glied das erste in dieser Reihe und die Anzahl der Glieder $= m' - m$. Bedeutet daher δ das erste Glied der Reihe, so wird das allgemeine Glied

$$= \delta \frac{(a+m)^2}{a^2} = \delta \frac{r^2}{a^2} = \delta \left\{ 1 + \frac{2(r-a)}{a} + \frac{(r-a)^2}{a^2} \right\}$$

und wenn $r - a$ durch n bezeichnet wird

$$= \delta + \frac{2\delta n}{a} + \frac{\delta n^2}{a^2}.$$

Oder allgemein genommen

$$= \delta + \frac{\varepsilon n}{a} + \frac{\eta n^2}{a^2}$$

Die Summe dieser Reihe giebt den Temperatur-Unterschied

$$t - t' = \delta n + \varepsilon \frac{(n^2 + n)}{2a} + \eta \left(\frac{2n^3 + 3n^2 + n}{6a^2} \right) \dots (8),$$

wo t die Temperatur an der oberen, t' die an der unteren Station bedeuten. Die Constanten δ , ε und η können durch Refractionsbeobachtungen bestimmt werden, wie schon A. v. Humboldt vorgeschlagen hat und wie in der oben erwähnten Abhandlung näher nachgewiesen ist. Der

durch a^2 dividirte Theil des obigen Ausdrucks (8) ist aber sehr klein und kann vernachlässigt werden. Man erhält daher, wenn für n wieder $r-a$ eingeführt wird,

$$t = t' + \delta(r-a) \left(1 + \frac{\epsilon}{2a}\right) + \frac{\epsilon}{2a} (r-a)^2$$

und hieraus

$$1 + mt = 1 + mt' + m\delta \left(1 + \frac{\epsilon}{2a}\right) (r-a) + \frac{m\epsilon}{2a} (r-a)^2,$$

daher

$$(1+mt) \left(1 + \frac{2(r-a)}{a}\right) = 1 + mt' + \left\{ m\delta \left(1 + \frac{\epsilon}{2a}\right) + \frac{2(1+mt')}{a} \right\} r - a + \frac{m(\epsilon+4\delta)}{2a} (r-a)^2$$

mit Vernachlässigung der höheren Potenzen und der durch a^2 dividirten Glieder. Bezeichnet man die Coëfficienten von $r-a$ und $(r-a)^2$ durch p und q und setzt den gefundenen Werth in die Gleichung (7), so findet man

$$\log \frac{b}{b'} = -N' \int \frac{dr}{1+mt' + p(r-a) + q(r-a)^2} \dots (9).$$

Nun ist

$$\int \frac{dr}{1+mt' + p(r-a) + q(r-a)^2} = \frac{1}{\sqrt{p^2 - 4(1+mt')q}} \cdot \log \frac{2q(r-a) + p - \sqrt{p^2 - 4(1+mt')q}}{2q(r-a) + p + \sqrt{p^2 - 4(1+mt')q}} + \text{const.}$$

Da das Integral von a anfängt, so muß es für diesen Werth von $r=0$ werden, daher

$$0 = \frac{1}{\sqrt{p^2 - 4(1+mt')q}} \cdot \log \frac{p - \sqrt{p^2 - 4(1+mt')q}}{p + \sqrt{p^2 - 4(1+mt')q}} + \text{const.}$$

Die Constante eingeführt und $\sqrt{p^2 - 4(1+mt')q} = \sqrt{n}$ gesetzt, giebt das vollständige Integral

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\sqrt{n}} \log \frac{2q(r-a)(p+\sqrt{n}) + 4(1+mt')q}{2q(r-a)(p-\sqrt{n}) + 4(1+mt')q} \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \log \left\{ \frac{(p+\sqrt{n})}{2(1+mt')} (r-a) + 1 \right\} \left\{ \frac{(p-\sqrt{n})}{2(1+mt')} (r-a) + 1 \right\} \end{aligned}$$

und wenn $u = \frac{p + \sqrt{n}}{2(l + mt)}$; $v = \frac{p - \sqrt{n}}{2(l + mt)}$ gesetzt wird

$$= \frac{1}{\sqrt{n}} \log \left\{ \frac{u(r-a)+1}{v(r-a)+1} \right\}.$$

Wird dieser Werth des Integrals in die Gleichung (9) gesetzt und auf beiden Seiten die Zeichen gewechselt, so erhält man

$$\log \frac{b'}{b} = \frac{N'}{\sqrt{n}} \log \left\{ \frac{u(r-a)+1}{v(r-a)+1} \right\} \dots (10).$$

Dies ist die vollständige Gleichung, welche zwischen der Höhendifferenz zweier Stationen und ihren Barometer- und Thermometerständen stattfindet. Es ist nichts unbekannt darin als die Constanten δ und s , welche, wie oben erwähnt, aus Refractionsbeobachtungen bestimmt werden können. Da aber solche Bestimmungen noch nicht vorliegen, so werde ich untersuchen, wie weit der Einfluss der zweiten Constanten reicht.

Es ist

$$\begin{aligned} \log [1 + u(r-a)] &= M \left\{ u(r-a) - \frac{u^2(r-a)^2}{2} + \frac{u^3(r-a)^3}{3} - \dots \right\} \\ -\log [1 + v(r-a)] &= M \left\{ -v(r-a) + \frac{v^2(r-a)^2}{2} - \frac{v^3(r-a)^3}{3} - \dots \right\} \end{aligned}$$

Ferner hat man

$$u - v = \frac{\sqrt{n}}{1 + mt}; \quad u^2 - v^2 = \frac{p\sqrt{n}}{(1 + mt)^2};$$

$$u^3 - v^3 = \frac{6p^2\sqrt{n} + 2n\sqrt{n}}{8(1 + mt)^3}.$$

Daher wird

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{n}} \log \frac{u(r-a)+1}{v(r-a)+1} &= M \left\{ \frac{r-a}{1 + mt} - \frac{p(r-a)^2}{2(1 + mt)^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(3p^2 + n)(r-a)^3}{12(1 + mt)^3} - \dots \right\} \dots (11). \end{aligned}$$

Da $n = p^2 - 4(1 + mt)q$, so wird $3p^2 + n = 4p^2 - 4(1 + mt)q$ und der Coefficient $\frac{3p^2 + n}{12(1 + mt)^3} = \frac{p^2 - (1 + mt)q}{3(1 + mt)^3}.$

Hieraus geht hervor, dass q erst bei beträchtlichen Höhen einen Einfluss erlangt. Es scheint, dass man es bei Höhen, welche kleiner als 1000 Toisen sind, vernachlässigen kann.

sigen und gleich Null annehmen kann; wenn aber $q = 0$ ist, dann ist ϵ eben so wie η in Gleichung (8) $= 0$ und man erhält aus dieser Gleichung

$$\frac{t-t'}{r-a} = \delta \dots (12).$$

Dieser Ausdruck setzt die Wärmeabnahme der Höhe proportional. Bessel sagt darüber (astron. Nachr. No. 356), dafs, so lange nichts Näheres darüber bekannt wäre, kein Grund vorhanden sey, eine andere Annahme zu machen.

Ferner wird für $q = 0$; $\sqrt{n} = p$; $u = 2p$; $v \equiv 0$ und die Gleichung (10) geht über in

$$\log \frac{b'}{b} = \frac{N'}{p} \log \left(\frac{p(r-a)}{1+mt'} + 1 \right) \dots (13).$$

Hieraus findet man den vollständigen Höhenunterschied

$$r - a = \left\{ \left(\frac{b'}{b} \right)^{\frac{p}{N'}} - 1 \right\} \frac{(1+mt')}{p} \dots (14).$$

Hier ist

$$p \equiv m\delta + \frac{2(1+mt')}{a}; \quad \frac{1}{N'} = \frac{(1 + \frac{2h}{R})}{N} \\ = 4081,56 (1 + 0,002595 \cos 2\varphi) \left(1 + \frac{2h}{R} \right).$$

Wenn die Höhe h der unteren Station über dem Meere nicht bekannt ist, so wird es genügen, dieselbe aus den Beobachtungen an dieser Station und dem bekannten Barometerstande am Meere ungefähr zu ermitteln.

Die Rechnung nach Gleichung (14) wird so geführt, dafs man zuerst den Höhenunterschied $r - a$ näherungsweise sucht, indem man p für einen mittleren Werth von δ bestimmt. Aus meinen Refractions-Beobachtungen finde ich den mittleren Werth von $\delta = -0,01485$. Derselbe ist aus 20 Refractions-Beobachtungen, welche auf den Stationen Kupferkuhle (bei Kropstadt) und Brocken an 5 verschiedenen Tagen zwischen 3 und 4 Uhr Nachmittags gemacht wurden, hervorgegangen. Mit dem genäherten Höhenunterschiede wird nun nach Gleichung (12) das den Beobachtungen entsprechende δ gesucht und p von neuem bestimmt

und in die Formel (14) eingeführt. In den meisten Fällen wird die erste Näherung ausreichen, wo dies nicht der Fall ist, muß die Bestimmung von δ wiederholt werden. In dem Factor p , Gleichung (14) treten die Verschiedenheiten der oben erwähnten drei Fälle bestimmt hervor. Im ersten Fall, wo $t = t'$, wird δ nach Gleichung (12) $= 0$, also $p = \frac{2(1+mt')}{a}$. Im zweiten Fall wird $t - t'$ negativ, also δ und daher auch p negativ. Im dritten Fall wird $t - t'$ positiv und daher auch p positiv.

Um die Beziehungen der Gleichung (14) zu der Formel von Laplace besser zu übersehen, entwickle man $\frac{N'}{p} \log \left(\frac{p(r-a)}{l+mt'} + 1 \right)$ in eine Reihe, so ergibt sich

$$\log \frac{b'}{b} = N' M \left\{ \frac{r-a}{l+mt'} - \frac{p(r-a)^2}{2(l+mt')^2} + \frac{p^2(r-a)^3}{3(l+mt')^3} - \dots \right\} \quad (15).$$

Vernachlässigt man die dritte Potenz der Höhe und eliminiert $r-a$ aus der quadratischen Gleichung, so wird

$$r-a = \frac{l+mt'}{p} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{2p}{N'M} \log \frac{b'}{b}} \right)$$

wo das untere Zeichen zu nehmen ist.

Da $\sqrt{1-x} = 1 - \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 - \frac{1}{16}x^3 - \dots$, so erhält man

$$\begin{aligned} r-a &= \frac{l+mt'}{p} \left\{ 1 - \left[1 - \frac{p}{N'M} \log \frac{b'}{b} - \frac{p^2}{2N'^2M^2} \left(\log \frac{b'}{b} \right)^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{p^3}{2N'^3M^3} \left(\log \frac{b'}{b} \right)^3 - \dots \right] \dots \right\} \\ &= (l+mt') \left\{ \frac{1}{N'M} \log \frac{b'}{b} + \frac{p}{2} \left[\frac{1}{N'M} \log \frac{b'}{b} \right]^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{p^2}{2} \left[\frac{1}{N'M} \log \frac{b'}{b} \right]^3 + \dots \right\}. \end{aligned}$$

N ist der Modul und $= 0,43429448$. Setzt man

$$L = \frac{1}{N'M} \log \frac{b'}{b},$$

so nimmt der Ausdruck der Höhendifferenz die einfache Form

$$r-a = (1+mt') \left\{ L + \frac{p}{2} L^2 + \frac{p^2}{2} L^3 + \dots \right\} \dots \quad (16)$$

an. Die Rechnung nach dieser Formel ist bequemer als nach Gleichung (14) und kann bei nicht großen Höhenunterschieden mit Vortheil angewendet werden.

Zur Vergleichung der Formeln (14) und (16) mit der von Laplace werde ich einige Beispiele aus meinen am Harz ausgeführten trigonometrischen Nivellements und den damit verbundenen Refractionsbeobachtungen anführen und berechnen, vorher aber noch einige Bemerkungen über die, nach den Tageszeiten verschiedenen Wärmeverhältnisse der unteren Luftschichten der Atmosphäre voranschicken.

Für die practische Anwendung eines barometrischen Nivellements bleibt noch die Frage zu beantworten, warum correspondirende Barometer-Beobachtungen zu allen Tageszeiten nicht gleich richtige Höhenunterschiede geben? Mit anderen Worten läßt sich diese Frage auch so formuliren: ob das wahre Temperatur-Verhältniß einer, zwischen den Horizontalebenen zweier Stationen eingeschlossenen, Luftschicht zu allen Tageszeiten durch die Function $d = \frac{t-t_1}{r-a}$ genügend dargestellt werden kann.

Aus mehreren Reihen von Refractions Beobachtungen, welche ich am Harz und namentlich zwischen den Stationen Kupferkuhle und Brocken ausgeführt habe, geht unzweifelhaft hervor, daß des Morgens von Kupferkuhle nach oben Wärmezunahme stattfand, welche, in einer gewissen aber geringeren Höhe als die des Brockens, in Wärmeabnahme überging.

Daraus folgt, daß die Temperatur der dazwischen liegenden Luftschicht höher war als die Thermometer-Angaben unten und oben. Wenn dies allgemein der Fall ist, so müssen die aus Barometer-Beobachtungen für eine zu geringe Temperatur abgeleiteten Höhen zu klein gefunden werden, während die durch die Wärmezunahme an der unteren Station vergrößerte Strahlenbrechung die trigonometrisch gemessenen Höhen zu groß giebt. Die Erfahrung bestätigt Beides. (Siehe unten die Zusammenstellung der berechneten Höhen.) Aus vielfachen Untersuchungen, welche

ich bei meinen verschiedenen Nivellements angestellt habe, hat sich als practische Regel herausgestellt, daß man die Zenithdistanzen zu trigonometrischen Höhenbestimmungen nur zwischen 10 Uhr des Vormittags und 5 bis 5½ Uhr des Nachmittags messen darf. Die früher am Morgen und später am Abend angestellten Beobachtungen geben die Höhen zu groß. Da die Refraction das sicherste Kennzeichen für die Dichtigkeits-Verhältnisse einer Luftschicht ist und da die Function $d = \frac{t-t'}{r-a}$ eben sowohl in dem Refractions-Coëfficienten (siehe die oben erwähnte Abhandlung) wie in der Barometerformel enthalten ist, so kann dieselbe nur in der angegebenen Zeit genügende Gültigkeit haben, woraus denn hervorgeht, daß dieselbe Regel auch bei Barometermessungen befolgt werden muß. Für die Thatsache, daß in der Ebene an heiteren Tagen, gegen Abend und in der Nacht, Wärmezunahme von unten nach oben stattfindet, welche bei Aufgang der Sonne ihr Maximum erreicht und von da sich vermindert, bis sie gegen 10 Uhr Vormittags wieder in regelmäßige Wärmeabnahme übergegangen ist, läßt sich folgende Erklärung geben:

Die durch die Sonnenstrahlen in der Ebene erwärmten Luftschichten steigen auf und halten, als schlechte Leiter, die angenommene Temperatur lange fest. Gegen Abend werden, durch die Wärmestrahlung der Erde, die unteren Luftschichten stärker abgekühlt als die höheren, es entsteht daher Wärmezunahme von unten nach oben. Diese Abkühlung unten ist bei dem Minimum der Tagestemperatur am stärksten und daher ist auch zu dieser Zeit *die Wärmezunahme nach oben und die Refraction* am größten. Die zunehmende Wärme, welche nach Aufgang der Sonne stattfindet, kann das richtige Verhältniß nur allmählich wieder herstellen, wozu bei größeren täglichen Wärmedifferenzen mehr, bei kleineren weniger Zeit gehört, so daß die Ausgleichung während des ganzen Sommers ziemlich auf dieselbe Tageszeit fällt.

Außerdem ist, was seit Ramond allgemein bekannt, noch zu bemerken:

Schnell wechselnde und unregelmäßige Witterung, Gewitter und heftiger Wind sind für Barometermessungen ungünstig.

Auf die Temperatur-Beobachtungen ist besondere Sorgfalt zu verwenden. Die Thermometer müssen wenigstens 5 bis 6 Fufs, wo möglich 7 bis 8 Fufs über dem Boden angebracht und sorgfältig gegen die Sonnenstrahlen und locale Wärmestrahlungen geschützt werden. Auf beiden Stationen müssen die Anordnungen möglichst gleichförmig seyn. Beobachtungen, wo die Witterungsverhältnisse an beiden Stationen sehr ungleich waren, z. B. an der einen Sonnenschein, an der anderen bedeckter Himmel, sind auszuschließen.

Beobachtete Zenithdistanzen

1849 Sept. 1	in Kupferkuhle Z. D. des Brocken.	in Derenburg Z. D. des Brocken	Bemerkung.
6 ⁿ 35'	89° 0' 2,94	87° 41' 41,47	in Derenburg war das Barometer um 0 ^r 760 niedriger als das Cen- trum des Höhen- kreises.
7 34	12,64	50,30	
8 34	39,29	42 7,85	
9 34	59,97	42 10,64	
10 34	1 10,11	42 17,34	
11 34	1 14,32	42 20,15	
12 34	1 20,31	42 20,78	
1 34	1 20,89	42 18,63	
2 34	1 21,44	42 19,15	
3 34	1 16,77	42 17,62	
4 34	1 13,90	42 18,68	
5 34	1 9,05	42 14,87	

Coëfficient der Strahlenbrechung in Kupferkuhle $k=0,14331$

„ „ „ „ Derenburg $k=0,14565$

Log. des Krümmungsradius $r=6,5155725$.

Gleichzeitige Beobachtungen auf den Stationen Kupferkühle, Derenburg und Brocken.

1849 Sept. 1.	Kupferkühle.		Derenburg.		Brocken.	
	Barometer	Thermometer		Barometer	Thermometer	
		trocken	feucht		trocken	feucht
6 ^a 35'	331,21	+ 8,4 R.	7,2 R.	329,74	295,11	+ 6,2 R.
7 34	331,20	12,0	9,6	329,79	295,20	10,3
8 34	331,26	14,3	11,4	329,83	295,37	11,4
9 34	331,34	14,7	11,5	329,84	295,41	10,7
10 34	331,26	15,9	11,5	329,82	295,37	11,5
11 34	331,18	17,2	11,7	329,81	295,39	11,8
12 34	331,18	18,1	12,0	329,85	295,36	11,6
1 34	331,20	18,7	12,1	329,87	295,41	11,8
2 34	331,20	18,7	12,0	329,79	295,43	13,2
3 34	331,11	18,6	11,9	329,69	295,37	12,9
4 34	331,04	18,3	11,4	329,66	295,32	11,8
5 34	331,07	17,8	10,4	329,71	295,37	11,3
Beobachter:	v. Hefse.		Bertram.		Baeyer.	

Der Wind war schwach aus Südost; der Tag im Allgemeinen heiter. Ueber dem Brocken waren von 11 Uhr bis 3 Uhr einzelne Wolken vor der Sonne. In der Ebene Sonnenschein bis gegen Abend; um 6 Uhr wurde es trübe.

Bemerk. Die Station Kupferkuhle (bei Kroppenstaedt) befand sich auf einem steilen 15 Fufs hohen alten Wacht-
hügel. Die Station Derenburg (bei Derenburg) auf einem
breiten Plateau 6 Fufs über dem Boden, weshalb zu ver-
muthen, daß durch die starke Erwärmung der unteren Luft-
schichten hier die Thermometerstände etwas zu hoch sind.
Auf den Stationen Kupferkuhle und Brocken wurde an
Heber-Barometern mit mikroskopischen Ablesungen von
Greiner in Berlin, auf Derenburg an einem gewöhnlichen
Gefäßbarometer *à niveau constant* beobachtet.

Die Barometer waren vor und nach der Reise mit dem
Normalbarometer des Hrn. Prof. Dove in Berlin verglichen
worden.

Die Stat. Kupferkuhle ist vom Brocken 23546⁷/₉ entfernt
" " " " von Derenburg 13006 ³/₃ "

Alle drei Stationen lagen in einer Verticalebene. Die
Höhen dieser Stationen wurden durch ein trigonometrisches
Nivellement, vermittelt gleichzeitig und gegenseitig gemes-
sener Zenithdistanzen, gefunden, wobei noch zwei Station-
en, eine zwischen Kupferkuhle und Derenburg, die ande-
re zwischen Derenburg und Brocken, eingeschaltet wur-
den. Das Nivellement gab:

die Höhe der Station Kupferkuhle über
dem Meere = h = 88⁷/₆₈₉
den Höhenunterschied zwischen den Ba-
rometern in Kupferk. u. Derenburg . . . = + 17,563
den Höhenunterschied zwischen den Ba-
rometern in Kupferk. und Brocken . . . = + 498,155

Geographische Breite der Station Kup-
ferkuhle = 51° 55' 55⁸⁶/₈₆

Geographische Breite der Stat. Brocken = 51 48 1,17
daher 2φ = 103° 43' 57⁰³/₀₃

Der mittlere Erdradius R ist = 3266603^r daher
für Kupferkuhle $R + h = a = 3266692$ $\log a = 6,5141083$
für Derenburg $R + h' = a' = 3266710$ $\log a' = 6,5141106$.

3. Vorbereitung zur Berechnung des Höhenunterschiedes zwischen Derenburg und Brocken.

b' und t' Barometer- und Thermometerstand in Derenburg
 b und t " " " " auf dem Brocken

$$\log \frac{1}{N'} = 3,6105881; \quad \log \frac{m}{479,931} = 4,9796867 - 10$$

1849 Sept. 1	$\log \frac{b'}{b}$	$\log(1+mt')$	$t-t'$	$m\delta = \frac{m(t-t')}{479,931}$	$\frac{2(1+mt')}{a'}$	$\log p$
6 ^h 35'	0,0481877	0,0186872	-0,8	-0,00000763443	+0,00000063916	4,8448045 _n
7 34'	0,0481211	0,0219142	-1,0	954304	64392	4,9493471 _n
8 34	0,0479238	0,0256802	-1,9	-0,00001813177	64953	5,2425971 _n
9 34	0,0478781	0,0297854	-4,8	4580657	65570	5,6546662 _n
10 34	0,0479106	0,0329313	-5,7	5439533	66047	5,7302562 _n
11 34	0,0478680	0,0347712	-6,4	6107544	66327	5,7811244 _n
12 34	0,0479648	0,0366033	-7,6	7252710	66607	5,8564935 _n
1 34	0,0479176	0,0380635	-8,2	7825300	66832	5,8897761 _n
2 34	0,0477829	0,0380635	-8,2	7825300	66832	5,8897761 _n
3 34	0,0477394	0,0367861	-7,5	7157278	66633	5,8506856 _n
4 34	0,0477734	0,0351382	-7,1	6775560	66383	5,8266693 _u
5 34	0,0479128	0,0318236	-6,3	6012115	65878	5,7742422 _n

4. Vorbereitung zur Berechnung der Höhenunterschiede nach der Laplace'schen Formel.

$$P = 9407^{\frac{1}{2}}, 73 (1 + 0,0025945 \cos 2\varphi) \left(1 + \frac{r-a}{a}\right)$$

Für Kupferkuhle — Brocken $\log P = 3,9732833$

" " — Derenburg — = 3,9732195

" Derenburg — Brocken — = 3,9732809

1849 Sept. 1	Kupferk. — Brocken		Kupferk. — Derenb.		Derenb. — Brocken	
	$t+t'$	$\log\left(1+\frac{t+t'}{400}\right)$	$t+t'$	$\log\left(1+\frac{t+t'}{400}\right)$	$t+t'$	$\log\left(1+\frac{t+t'}{400}\right)$
6 ^h 35'	17,2	0,0182843	18,0	0,0191163	18,4	0,0195317
7 34	22,3	0,0235611	23,3	0,0245883	21,6	0,0228406
8 34	25,7	0,0270437	27,6	0,0289777	24,7	0,0260223
9 34	25,4	0,0267375	30,2	0,0316104	26,2	0,0275535
10 34	27,4	0,0287745	33,1	0,0345282	28,7	0,0300935
11 34	29,0	0,0303973	35,4	0,0368284	30,0	0,0314085
12 34	29,7	0,0311054	37,3	0,0387195	30,8	0,0322157
1 34	30,5	0,0319132	38,7	0,0401077	31,8	0,0332227
2 34	30,5	0,0319132	38,7	0,0401077	31,8	0,0332227
3 34	30,4	0,0318123	37,9	0,0393150	31,1	0,0325180
4 34	29,6	0,0310043	36,7	0,0381233	29,7	0,0311054
5 34	28,1	0,0294852	34,4	0,0358298	26,9	0,0282662

Mit den unter 1. 2. 3 und 4. gegebenen Werthen sind die einzelnen Höhenunterschiede berechnet worden, deren Zusammenstellung und Vergleichung hier folgt.

A. Höhenunterschiede zwischen Kupferkuhle und Brocken.

trig. gemessen = 498^r,155.

1849 Sept. 1.	Nach Gl. 14.		Nach Laplace.		Ausd. Zenithdistanzen in Kupferkuhle.	
	$r - a$	Fehler	$r - a$	Fehler	$r - a$	Fehler
6 ^h 35'	489,377	- 8,778	492,852	- 5,303	506,885	+ 8,730
7 34	493,454	- 4,701	497,436	- 0,719	505,730	+ 7,575
8 34	495,412	- 2,743	499,727	+ 1,572	502,558	+ 4,403
9 34	495,543	- 2,612	499,836	+ 1,681	500,095	+ 1,940
10 34	497,203	- 0,952	501,723	+ 3,568	498,889	+ 0,734
11 34	497,574	- 0,581	502,247	+ 4,092	498,387	+ 0,232
12 34	498,755	+ 0,600	503,512	+ 5,357	497,674	- 0,481
1 34	499,109	+ 0,954	503,970	+ 5,815	497,605	- 0,550
2 34	498,818	+ 0,663	503,673	+ 5,518	497,540	- 0,615
3 34	498,417	+ 0,262	503,254	+ 5,099	498,095	- 0,060
4 34	497,396	- 0,759	502,134	+ 3,979	498,437	+ 0,282
5 34	496,921	- 1,234	501,517	+ 3,362	499,014	+ 0,859

Nach der oben angeführten Regel, daß bei Höhenmessungen nur Beobachtungen zwischen 10 Uhr und 5 $\frac{1}{2}$ Uhr benutzt werden dürfen, geben

die letzten 8 Bestimmungen

nach Gl. 14 im Mittel . . . 498^r,024 Fehler = - 0^r,131

die letzten 8 Bestimmungen

nach Laplace 502,754 Fehler = + 4,599.

Auf Taf. IV Fig. 7 sind diese Resultate graphisch dargestellt.

B. Höhenunterschiede zwischen Kupferkuhle und Derenburg.

trig. gemessen = 17^r,563.

1849 Sept. 1.	nach Gl. 16.		nach Laplace.	
	$r - a$	Fehler	$r - a$	Fehler
6 ^h 35'	18,895	+ 1,332	19,027	+ 1,464
7 34	18,332	+ 0,769	18,482	+ 0,919
8 34	18,762	+ 1,199	18,932	+ 1,369
9 34	19,793	+ 2,230	19,975	+ 2,412

1849 Sept. 1.	nach Gl. 16.		nach Laplace	
	$r - a$	Fehler	$r - a$	Fehler
10 34	19,120	+ 1,557	19,309	+ 1,746
11 34	18,281	+ 0,718	18,474	+ 0,911
12 34	17,816	+ 0,253	18,012	+ 0,449
1 34	17,868	+ 0,305	18,069	+ 0,506
2 34	17,603	+ 0,040	17,803	+ 0,240
3 34	18,921	+ 1,358	19,126	+ 1,563
4 34	18,473	+ 0,910	18,671	+ 1,108
5 34	18,115	+ 0,552	18,302	+ 0,739

Die letzten 8 Bestimmungen geben im Mittel

1. nach Gleichung 16 18^r,275 Fehler + 0^r,712
2. " Laplace 18,470 " + 0,907

C. Höhenunterschied zwischen Derenburg und Brocken.

trig. gemessen = 480^r,592.

1849 Sept. 1.	nach Gl. 14.		nach Laplace.		Aus d. Zenithdistanzen in Derenburg.	
	$r - a$	Fehler	$r - a$	Fehler	$r - a$	Fehler
6 35'	471,790	- 8,802	475,229	- 5,363	482,764	+ 2,172
7 34	474,435	- 6,157	478,197	- 2,395	482,263	+ 1,671
8 34	475,687	- 4,905	479,744	- 0,848	481,280	+ 0,688
9 34	476,791	- 3,801	480,980	+ 0,388	481,121	+ 0,529
10 34	479,654	- 0,938	484,129	+ 3,537	480,748	+ 0,156
11 34	480,546	- 0,046	485,167	+ 4,575	480,590	- 0,002
12 34	482,302	+ 1,710	487,050	+ 6,458	480,555	- 0,037
1 34	482,837	+ 2,245	487,701	+ 7,109	480,675	+ 0,083
2 34	481,505	+ 0,913	486,335	+ 5,743	480,646	+ 0,054
3 34	480,363	- 0,229	485,104	+ 4,512	480,733	+ 0,141
4 34	479,301	- 1,291	483,872	+ 3,280	480,672	+ 0,080
5 34	477,838	- 2,754	482,118	+ 1,526	480,886	+ 0,294

Die letzten 8 Bestimmungen geben im Mittel

1. nach Gleichung 14 480^r,543 Fehler - 0^r,049
2. " Laplace 485,185 " + 4,593

Bemerkungen.

1. Die stündlichen Beobachtungen sind hier nur deshalb einzeln berechnet worden, damit man den täglichen Gang der barometrisch gemessenen Höhen übersehen und sich überzeugen kann, daß die Beobachtungen vor 10 Uhr des Vormittags und nach 5 $\frac{1}{2}$ Uhr des Nachmittags die Hö-

hen zu klein geben. Wo es sich nur um die Bestimmung des Höhenunterschiedes handelt, wird man das arithmetische Mittel der, zwischen 10 Uhr und 5½ Uhr beobachteten Barometer- und Thermometerstände in Rechnung nehmen, um gleich direct den mittleren Höhenunterschied zu erhalten.

2. Die völlig genügende Uebereinstimmung des Resultats zwischen den barometrisch und trigonometrisch gemessenen Höhen scheint die Berücksichtigung des in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdampfes wenigstens für praktische Zwecke überflüssig zu machen.

Wenn die des Morgens und Abends von unten nach oben stattfindende Wärmezunahme als die alleinige Ursache, weshalb die berechneten Höhen zu klein werden, angesehen werden kann, so läßt sich aus Gleichung (14) ermitteln, um wie viel die mittlere Temperatur der Luftschicht höher war als die Angabe des Thermometers an der unteren Station. Auf diese Weise findet man, daß die mittlere Temperatur der Luftschicht höher war als t'

um	zw. Kupferk. — Brocken;	um	zw. Derenb. — Brocken.
6 ^h 35'	4°,07		4°,25
7 34	2,19		2,98
8 34	1,29		2,39
9 34	1,23		1,86.

4. Ebenso wie des Morgens und des Abends die an den Stationen beobachtete Temperatur niedriger ist als die der dazwischen befindlichen Luftschicht, so kann es sich auch ereignen, daß sie in der wärmeren Tageszeit zwischen 10 und 5½ Uhr zu hoch beobachtet wird, besonders wenn nach kühlen Tagen plötzlich wieder Wärme und Windstille eintritt. In diesem Falle ist die Temperatur der zwischen den Stationen befindlichen Luftschicht niedriger als die Thermometer-Angaben, und die berechneten Höhen werden zu groß gefunden. Ueberhaupt wird der Fehler der barometrischen Höhenmessungen bei weitem in den meisten Fällen in dem Unterschied der Temperatur zu suchen seyn, welcher zwischen der Wärme der Luftschichten und den Thermometer-Angaben stattfindet.

Aus dem Bisherigen geht hervor, daß man in der Ebene und in der Nähe der Erdoberfläche von Wärmeabnahme eigentlich nur wenige Stunden vor und nach dem Maximum der Temperatur reden kann und daß während der übrigen Stunden des Tages (wenigstens an warmen und heiteren Tagen) von unten nach oben zuerst Wärmezunahme stattfindet, die in einer gewissen Höhe erst in Wärmeabnahme übergeht. Wie hoch diese Wärmezunahme sich erstrecke, ob sie an bedeckten Tagen ebenfalls statfinde, in welchen Beziehungen sie zu den Luftströmungen und Windrichtungen stehe u. s. w., kann nur durch besondere für diesen Zweck angeordnete Beobachtungen festgestellt werden. Vorschläge, wie dieselben zu bewerkstelligen, sind in meiner oben erwähnten Abhandlung über die Strahlenbrechung weiter ausgeführt. Für die Theorie der Strahlenbrechung, für die Meteorologie und für die Kenntniß unserer Atmosphäre überhaupt würde eine genauere Ermittlung dieser That- sachen gewiß sehr wünschenswerth seyn.

5. Die Fehler der Höhen aus Barometermessungen, in so fern sie sich auf andere Lufttemperaturen beziehen als beobachtet wurden, sind unabhängig von der Entfernung der Stationen; die Fehler der trigonometrisch bestimmten Höhen dagegen, welche aus derselben Ursache entstehen, haben das entgegengesetzte Zeichen und wachsen in einem quadratischen Verhältniß mit den Entfernungen. Sind S und s die Entfernungen der Stationen I und II in der Ebene, von einer dritten auf dem Gebirge, und sind auf allen drei Stationen Barometer- und Thermometer- Beobachtungen gemacht und gleichzeitig Zenithdistanzen gemessen, so werden, wenn die Temperatur der zwischen unten und oben befindlichen Luftschicht von der beobachteten Temperatur um gleiche Gröfße abweicht, die Fehler der Höhenunterschiede aus den Barometermessungen auf beiden Stationen gleich groß seyn; die Fehler der Höhenunterschiede aus den an den unteren Stationen beobachteten Zenithdistanzen dagegen, werden sich verhalten wie $S^2 : s^2$. Es muß daher eine Entfernung S geben, in welcher, bei gleicher

Temperaturabweichung der Luftschicht, die Fehler der Höhen aus der trigonometrischen Messung, den Fehlern aus der barometrischen Bestimmung gleich werden, nur mit entgegengesetztem Zeichen. In dieser Entfernung S wird das arithmetische Mittel aus den gleichzeitigen barometrischen und trigonometrischen Bestimmungen zu jeder Tageszeit die richtige Höhe geben.

Dasselbe findet auch für jede andere Entfernung s statt, wenn der Fehler der trigonometrischen Messung auf den constanten barometrischen Fehler reducirt wird. Es sey V der trigonometrische Fehler für die Entfernung S und gleich dem barometrischen Fehler; v der trigonometrische Fehler für die Entfernung s , so hat man $V:v = S^2:s^2$; daher $V = \frac{v S^2}{s^2}$. Wenn man also die trigonometrische Fehler auf Station II mit $\frac{S^2}{s^2}$ multiplicirt und dann aus diesen, auf die angegebene Weise corrigirten Höhen und den barometrischen Höhen, wie vorhin, das arithmetische Mittel nimmt, so erhält man ebenso den richtigen Höhenunterschied zwischen den Stationen II und III.

Macht man hiervon die Anwendung auf die oben unter A berechneten Höhenunterschiede zwischen Kupferkühle und Bröcken, so stellt sich heraus, daß die Fehler der Barometermessung zwar nicht völlig, aber doch nahe den Fehlern der trigonometrischen Bestimmung gleich sind. Man kann daher die Entfernung Kupferkühle-Bröcken oder S vorläufig als diejenigen annehmen, wo beide Fehler gleich werden.

Das Mittel aus sämmtlichen Barometerhöhen ist	= 496 ^r ,498
„ „ „ „ „ trigonomet. Höhen ist	= 500 ,076
	die Summe beider = 996 ,574

Die halbe Summe giebt daher den Höhenunterschied = 498,287 und derselbe ist nur um 0^r,131 zu groß.

Für den Höhenunterschied Derenburg-Bröcken (unter C.) ist die Summe der trigonometrischen Fehler = + 5,829; der corrigirte Werth $\frac{S^2}{s^2} \cdot 5,829 = 19^r,119$, also das Mittel

der corrigirten trigonometrischen Höhen = $480,592 + \frac{19,119}{12}$

= 482,185

das Mittel der Barometerhöhen = 478,587

die Summen beider = 960,772

daraus folgt der Höhenunterschied = 480,386, welcher nur um 0,206 zu klein ist.

Diese gleich großen, aber entgegengesetzten Abweichungen zwischen den barometrisch und trigonometrisch gemessenen Höhen, welche zu den verschiedenen Tageszeiten stattfinden, beweisen, daß ihre gemeinschaftliche Ursache in der Temperatur der Luftschicht, welche sich zwischen beiden Stationen befindet, zu suchen ist, und daß man, bei bekannten Höhenunterschieden, durch die Verbindung beider Beobachtungsweisen die wahre mittlere Temperatur der betreffenden Luftschicht ermitteln kann.

In den angeführten Fällen war die Temperatur der Luftschicht höher als die beobachtete; wäre dieselbe niedriger gewesen, so würden sich die Zeichen umgekehrt haben, d. h. die Fehler der Barometermessung würden positiv und die der trigonometrischen Bestimmung negativ geworden seyn.

III. Ueber die specifische Wärme einiger einfachen Körper und über die isomeren Modificationen des Selens; von Hrn. V. Regnault.

(Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XLVI. p. 257.)

Dulong und Petit sprachen zuerst das merkwürdige physikalische Gesetz aus: *die specifischen Wärmen der einfachen Körper sind umgekehrt proportional den Atomgewichten derselben.* Die Versuche, auf welche sie dieses Gesetz begründeten, waren wenig zahlreich und mehre kamen später damit in Widerspruch, da genauere Analysen und eine voll-

ständigere Kenntniss der chemischen Verbindungen beträchtliche Veränderungen in den Atomgewichten einiger einfachen Körper herbeiführten. Dessenungeachtet haben die zahlreichen Versuche, welche ich vor funfzehn Jahren über alle in ausreichender Menge zu erlangenden einfachen Körper anstellte, gezeigt, dass das Dulong-Petit'sche Gesetz angenommen werden muss, zwar nicht in dem strengen Sinne, wie diese berühmten Physiker es wollten, wohl aber als approximatives Gesetz, welches bei vielen wissenschaftlichen Betrachtungen mit Nutzen gebraucht werden kann. Nach dem strengen Wortlaut des Gesetzes muss nämlich das Product aus der specifischen Wärme eines einfachen Körpers in sein Atomgewicht eine constante Zahl seyn, während dasselbe, nach meinen Versuchen mit starren Körpern, von 36 bis 41 schwankt. Diese Schwankung entspringt daraus, dass die specifische Wärme der Körper, so wie wir sie durch unsere Versuche bestimmen, nicht blofs die *specifische Atomwärme* d. h. die Wärmemenge, die zur Temperatur-Erhöhung des Atoms um einen Grad nöthig ist, in sich fafst, sondern auch jene Wärme, welche verschwindet beim Ausdehnen des Körpers oder bei den Molecularveränderungen, die sein allmähliches Erweichen herbeiführen oder die Veränderungen seiner Krystallgruppen bedingen. Diese secundären Effecte absorbiren Wärmemengen, die keineswegs den Atomgewichten der Körper reciprok sind, sondern für jeden derselben variiren, je nach den Temperaturgränzen, zwischen welchen man sie beobachtet.

Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur die bei sehr verschiedenen Punkten der Thermometerskala bestimmten specifischen Wärmen einiger einfachen Körper mit einander zu vergleichen; man erkennt sogleich, dass die Verhältnisse sich merklich mit der Temperatur verändern; und da die Atomgewichte dieselben bleiben, so ist klar, dass das Product der specifischen Wärme in das Atomgewicht variiren muss mit der Temperatur und zwar ungleich für jedes derselben.

Endlich ist die specifische Wärme eines selben Körpers oft sehr verschieden, je nachdem man ihn im starren, im flüssigen oder im gasigen Zustand betrachtet. Während nämlich bei allen einfachen Körpern, die ich in meinen früheren Abhandlungen studirt habe, das Product der specifischen Wärme in das Atomgewicht von 36 bis 41 schwankt, beträgt es bei den einfachen Gasen, die sich wenig vom Mariotte'schen Gesetz entfernen, wie Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, nur 24,0 und beim Chlor- und Bromgase, die davon sehr bedeutend abweichen ¹⁾, 29,5. Ueberdies ist die Wärmecapacität bei den Gasen, die dem Mariotte'schen Gesetze beinahe folgen, an verschiedenen Punkten der Skale des Luftthermometers fast constant, während sie bei allen Gasen, die, wie die Kohlensäure, sich bedeutend von diesem Gesetz entfernen, rasch mit der Temperatur steigt. Diese letzte Bemerkung allein ist hinreichend zum Beweise, daß das Dulong-Petit'sche Gesetz nicht als ein strenges betrachtet werden kann.

Deshungeachtet wird heut zu Tage Niemand zweifeln, daß das Dulong-Petit'sche Gesetz, wenn man es nur auf einfache, in gleichem physischem Zustand befindliche Körper anwendet, bei der Wahl der Atomgewichte solcher Körper eine große Stütze gewährt, wenn die chemischen Betrachtungen davon mehrere als gleich erscheinen lassen. Auf dieses Gesetz gestützt, habe ich auch vorgeschlagen, die Atomgewichte der Alkali-Metalle und das des Silbers auf die Hälfte der Werthe zu reduciren, welche insgemein von den Chemikern angenommen werden. Diese mit dem Isomorphismus übereinstimmende Aenderung wird bald allgemein angenommen werden.

Ueberzeugt von der Nützlichkeit, die noch nicht bestimmten specifischen Wärmen einfacher Körper möglichst bald zu erlangen, habe ich nie versäumt, Versuche anzustellen, so bald ich mir einen Körper in hinreichender Menge und in hinreichend reinem Zustand verschaffen konnte. Die diesjährige allgemeine Ausstellung in Paris gab mir dazu

1) *Mém. de l'Acad. des sciences, T. XXVI*

eine günstige Gelegenheit, indem sie einfache, oft sehr reine Körper zu meiner Verfügung stellte, mit welchen ich noch nicht experimentirt hatte.

Diese neuen Versuche wurden mit dem Apparat und nach dem Verfahren angestellt, die in meiner ersten Abhandlung beschrieben sind ¹⁾. Die einzige Abänderung meiner älteren Methode bestand in der Bestimmung der Correction, die man an der Temperatur-Erhöhung des Calorimeters anbringen muß, um die Störungen abseitsens äußerer Ursachen in Rechnung zu ziehen. Diese Abänderung übt übrigens wenig Einfluss auf die Resultate aus. Das Verfahren war folgendes.

1. Man beobachtete 3 Minuten lang die Temperatur-Veränderung $\Delta\theta$, die das Calorimeter bloß vermöge störender Ursachen erlitt, dabei das Wasser durch den kleinen Agitator (*agitateur à palette*) fortwährend in Bewegung haltend.

2. Man brachte das Calorimeter rasch unter den Ofen, in welchen das Körbchen mit der zu untersuchenden Substanz zuvor auf eine wohl bestimmte und 100° C. nahe liegende Temperatur gebracht worden war. Man liefs das Körbchen rasch in das Wasser des Calorimeters hinab und brachte darauf diesen wieder in seine ursprüngliche Stellung, vor das horizontale Fernrohr, welches zum Ablesen seines Thermometers diente. Um das Calorimeter unter den Ofen zu bringen, und die nöthigen Vorkehrungen zum Hinablassen des Korbes zu machen, ward eine halbe Minute angewandt, und während dieser Zeit erlitt das Calorimeter eine Temperatur-Veränderung ähnlich der, welche in derselben Zeit während der ersten Periode stattfand. Das Hinablassen des Körbchens erforderte nur einige Sekunden und da dasselbe sogleich bewegt wurde, nahm das Wasser in weniger als einer Minute sein Temperatur-Maximum an, sobald die Substanz ein guter Wärmeleiter war. Am Ende der 4. Minute wurde das Calorimeter in seine ursprüngliche

1) *Ann. de chim. et de phys.*, Ser. II, T. LXXIII, p. 20. (*Ann.* Bd. 51, S. 196.)

Stellung gebracht und man konnte die Temperatur an seinem Thermometer aufzeichnen.

3. Hierauf beobachtete man, von Minute zu Minute bis zur siebenten, die Temperatur des Calorimeters und die des umgebenden Mittels.

4. Endlich wurde während den drei folgenden Minuten, also von der 7. bis zur 10., die Temperatur-Veränderung aufgezeichnet, welche das Calorimeter unter bloßem Einfluß störender Ursachen erlitt.

Seyen: A der Wasserwerth des Calorimeters mit seinen Anhängseln, d. h. dem eingetauchten Theil des Thermometers und dem kleinen Agitator; — M das Gewicht der dem Versuch unterworfenen Substanz; — p der Wasserwerth des Körbchens; — T die vom Thermometer des Ofens angegebene Temperatur, berichtigt wegen des draussen befindlichen Theils der Säule; — ϑ' die Temperatur des Calorimeters am Ende der siebenten Minute; — $\Delta\vartheta$ die Temperatur-Erhöhung des Calorimeters, beobachtet zwischen dem Ende der dritten und dem der siebenten Minute; — $\Delta\vartheta'$, die Erhöhung, welche es erlitten haben würde, wenn äussere störende Ursachen nicht eingewirkt hätten; — c die unbekannte specifische Wärme, so wird man haben:

$$(Mc + p)(T - \vartheta') - A\Delta\vartheta'$$

Gesetzt, es sey während der ersten Periode von drei Minuten die Temperatur des Calorimeters unter der der umgebenden Luft, so wird es eine Erwärmung a erleiden. Ist dagegen diese Temperatur während der letzten Periode von drei Minuten höher als die der umgebenden Luft, so wird das Calorimeter um eine Gröfse a' erkalten. Man nahm an, dafs das Calorimeter von Minute 3 bis Minute $3\frac{1}{2}$ fortfuhr, dieselbe Temperatur-Veränderung zu erleiden, wie in den drei vorhergehenden Minuten, dafs es also eine Temperatur-Erhöhung von $\frac{a}{6}$ erlitt. Bei Minute $3\frac{1}{2}$ wurde das Körbchen hinabgelassen; man setzte voraus, dafs die Temperatur des Calorimeters von Minute $3\frac{1}{2}$ bis Minute 4

nicht durch störende Ursachen influencirt würde, weil das Calorimeter während dieser Periode seine Temperatur-Veränderung fast vollständig durchlief. Von Minute 4 bis Minute 7 änderte die Temperatur sich nicht merklich, und man konnte annehmen, daß die von äußeren Ursachen bewirkte Störung ähnlich wäre der, welche während der drei folgenden Minuten, d. h. von Minute 7 bis Minute 10, eintrat.

Hiernach hat man:

$$A\vartheta' = A\vartheta - \frac{1}{6}a + a'.$$

Dieses Verfahren eignet sich indess nur für gute Wärmeleiter; bei anderen Körpern bedarf es oft einer ziemlich langen Zeit, ehe das Thermometer des Calorimeters seine stationäre Temperatur erreicht. Es ist dann nothwendig, die von den äußeren Ursachen in jeder Minute herbeigeführte Temperatur-Veränderung zu berechnen. Bezeichnen t und t' diese umgebenden Temperaturen während der Anfangs- und der Endperiode von 3 Minuten, so kann man setzen:

$$\frac{1}{6}a = A(\vartheta - t) + K, \quad \frac{1}{6}a' = A(\vartheta' - t') + K,$$

wo A und K Constanten sind, die durch diese Versuche selbst bestimmt werden. Die Temperatur-Veränderung, die für eine Temperatur ϑ des Calorimeters und eine äußere Temperatur t während jeder Minute erfolgt, wird seyn:

$$A(\vartheta - t) + K.$$

Osmium.

Das zu meinen Versuchen dienende Osmium verdanke ich der Gefälligkeit des Hrn. Fremy; es hatte die Form einer schwammigen Masse von leichtem Zusammenhalt und bläulichem Metallglanz. Folgendes sind die Data der drei angestellten Versuche:

<i>M</i>	60 ^{grm} ,63	55 ^{grm} ,60	55 ^{grm} ,37
<i>p</i>	2 ^{grm} ,258	2 ^{grm} ,258	2 ^{grm} ,258
<i>T</i>	97°50	97°49	98°08
<i>θ'</i>	8°50	6°58	9°00
<i>Δθ'</i>	0°76485	0°75212	0°72311
<i>A</i>	483 ^{grm} ,02	483 ^{grm} ,02	483 ^{grm} ,02
<i>c</i>	0,0310	0,0308	0,0301

Mittel 0,03063.

Das Aequivalent des Osmiums ist, nach Berzelius: 1244,2, was für die Osmiumsäure die Formel OsO_3 giebt. Das Product aus dem Aequivalent in die von uns gefundene specifische Wärme beträgt 38,109; es liegt also zwischen den beiden Extremen 36 und 41, welche wir bei anderen einfachen Körpern angetroffen haben. Somit bestätigt also der für die specifische Wärme des Osmiums gefundene Werth die Formeln, welche die Chemiker gewöhnlich den Verbindungen dieses Metalles beilegen.

Rhodium.

Das Rhodium, mit dem ich experimentirte, gehörte zu den Gegenständen, welche die Platinfabrikanten HH. Desmoutis, Chapuis et Comp. ausgestellt hatten. Es bildete einen einzigen geschmiedeten Cylinder, vom Ansehen dem Platin ähnlich. Bei dem Versuch zur Bestimmung seiner specifischen Wärme wurde dieser Cylinder an einem so dünnen Stahldraht aufgehängt, dafs dessen Wärmecapacität vernachlässigt werden konnte.

<i>m</i>	98 ^{grm} ,07	98 ^{grm} ,07	98 ^{grm} ,07
<i>p</i>			
<i>T</i>	97°52	97°45	97°40
<i>θ'</i>	23°34	19°20	23°25
<i>Δθ'</i>	0°9348	0°9749	0°9681
<i>A</i>	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54
<i>c</i>	0,05357	0,05368	0,05499

Mittel 0,05408.

Nach Berzelius ist das Aequivalent des Rhodiums 652,1: das Product aus diesem in die specifische Wärme wird also 35,26. Diese Zahl ist etwas kleiner als die für die anderen einfachen Körper gefundenen; allein der Unterschied ist doch sehr gering, und kann von der Beimengung einer kleinen Menge eines anderen Metalls, vermuthlich Iridium, herrühren.

Iridium.

Schon in meiner ersten Abhandlung über die specifische Wärme einfacher Körper habe ich einige Versuche mit einem Iridium mitgetheilt, das mir von Hrn. v. Meyendorff geliehen worden war. Ich fand für die specifische Wärme 0,03683, was mit dem für gewöhnlich angenommenen Aequivalent 1233,2 multiplicirt, 45,43 giebt. Da diese Zahl viel zu groß war, so hielt ich das Metall für unrein.

Die neue Probe, mit der ich operirte, war von den HH. Desmoutis, Chapuis et Comp. zur Ausstellung geliefert worden; sie bildete die Hälfte einer durch Stofs stark zusammengedrückten Scheibe und wog 509^{grm},21. Bei dem Versuch hing das Metall an einem dünnen Stahldraht.

<i>m</i>	509 ^{grm} ,21	509 ^{grm} ,21	509 ^{grm} ,21	509 ^{grm} ,21
<i>p</i>				
<i>T</i>	97°,87	97°,15	97°,81	97°,47
<i>θ'</i>	22°,34	21°,64	24°,15	24°,59
<i>Δθ'</i>	3°,3808	3°,1787	3°,2494	3°,1620
<i>A</i>	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54
<i>c</i>	0,03703	0,03570	0,03649	0,03597

Mittel: 0,0363.

Dieser Werth weicht sehr wenig ab von dem, welchen ich mit dem Iridium des Hrn. v. Meyendorff gefunden hatte. Das Product aus der specifischen Wärme in das Atomgewicht ist 44,76 und liegt nicht zwischen den Grenzen, die wir bei anderen Körpern gefunden haben. Diese Anomalie läßt sich auf zweierlei Weisen erklären; entweder ist das Metall unrein, oder sein Atomgewicht unrichtig. Ist das Metall nicht rein, was mir nach dem geringen spe-

eifischen Gewicht, welches ich für dasselbe fand, wahrscheinlich erscheint; so kann es nur gemengt seyn mit Palladium, Rhodium oder Ruthenium; denn das Platin und das Osmium würden, da sie beinahe dasselbe Atomgewicht besitzen, seine specifische Wärme nicht abändern. Es ist wenig wahrscheinlich, daß es Palladium sey, wegen der chemischen Eigenschaften dieses Metalls und wegen der Natur des zur Darstellung des Iridiums angewandten Erzes. Es kann nur Rhodium oder Ruthenium seyn, deren Atomgewicht nur halb so groß wie das des Platins ist, oder auch ein noch unbekanntes Metall, daß in gleichem Falle wäre. Es ist zu wünschen, daß die Chemiker, die sich in diesem Augenblick mit dem Studium der das Platin begleitenden Metalle beschäftigen, ihre Aufmerksamkeit auf diesen Punkt richteten.

Aluminium.

Das zu meinen Versuchen angewandte Aluminium war von Hrn. Deville bereitet; er hatte es zu vier Barren ausgossen.

<i>M</i>	147 ^{grm} ,80	147 ^{grm} ,80	147 ^{grm} ,80	147 ^{grm} ,80	147 ^{grm} ,80	147 ^{grm} ,80
<i>p</i>	2 ^{grm} ,335	2 ^{grm} ,335	2 ^{grm} ,335	2 ^{grm} ,335	2 ^{grm} ,335	2 ^{grm} ,335
<i>T</i>	97°,54	97°,33	97°,21	96°,82	97°,59	97°,76
<i>θ'</i>	25°,81	26°,07	24°,02	26°,18	23°,92	22°,68
<i>A θ'</i>	5°,5197	5°,3866	5°,6361	5°,4628	5°,6974	5°,7821
<i>A</i>	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54
<i>c</i>	0,20471	0,20800	0,20436	0,20581	0,20581	0,20490

Mittel: 0,20556.

Das Product aus dieser specifischen Wärme in das Aequivalent 170,98, welches man dem Aluminium gewöhnlich giebt, ist 35,15. Diese Zahl ist etwas geringer als die analogen Producte bei anderen einfachen Körpern; allein dies rührt davon her, daß das von mir angewandte Metall keineswegs rein war. In der That enthielt dieses Metall, nach der auf meine Bitte von Hrn. Salvétat unternommenen Analyse:

Silicium	2,87
Eisen	2,40
Kupfer	6,38
Blei	Spur
Aluminium (als Rest)	88,35
	100,00.

Nach dieser Zusammensetzung und nach den specifischen Wärmen der beigemengten Metalle kann man die des reinen Aluminiums sehr approximativ berechnen; nur muß man über die bisher noch nicht bestimmte specifische Wärme des Siliciums eine Hypothese machen. Wir wollen sie zu 0,1425 annehmen, weil das Product dieser Zahl in das Atomgewicht 266,7 des Siliciums 38 ist. Allein dies setzt voraus, daß die Formel für die Kieselsäure SiO_3 sey, was keineswegs bewiesen ist. Wie dem auch seyn möge, der aus der Unrichtigkeit dieser Hypothese entspringende Fehler würde hier sehr unbedeutend seyn. Man findet somit die specifische Wärme des reinen Aluminiums zu 0,2181, und das Product dieser Zahl in das Aequivalent des Aluminiums ist 37,29, liegt also ganz innerhalb der bezeichneten Gränzen.

Der so für die specifische Wärme des Aluminiums gefundene Werth bestätigt vollkommen die Formel Al_2O_3 , welche die Chemiker für die Thonerde, nach der Isomorphie derselben mit dem Eisenoxyd, angenommen haben.

Es ist mir geglückt, mir ein reineres Aluminium zu verschaffen, welches von Hrn. Rousseau dargestellt worden war. Es enthielt nur Spuren vom Silicium und 2 Procent Eisen. Zwei Bestimmungen gaben mir folgende Resultate:

M	134 ^{grm} ,81	124 ^{grm} ,595
p	2 ^{grm} ,030	2 ^{grm} ,030
T	97°,44	97°,31
θ	15°,51	13°,71
Δθ	5°,9445	5°,6308
A	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54
c	0,21236	0,21212
	Mittel: 0,21224.	

Berücksichtigt man die 2 Proc. Eisen, welche das Metall enthält, so findet man die spec. Wärme des reinen Aluminiums zu 0,2143, und das Product dieser Zahl in das Aequivalent ist 36,64.

Kobalt.

Die von den HH. Johnson und Matthey aus London ausgestellten Sachen enthielten sehr schöne Proben von Kobalt und Nickel; ich habe dieselben zu einigen neuen Bestimmungen ihrer specifischen Wärme benutzt, obgleich beide unglücklicherweise noch Kohle enthielten, besonders das Nickel.

M	218 ^{grm} ,29	218 ^{grm} ,29
T	97°,84	97°,83
θ'	25°,90	21°,80
Δθ'	4°,3861	4°,6110
A	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54
c	0,10686	0,10706

Mittel: 0,10696.

Das Product dieser specifischen Wärme in das Atomgewicht 369 giebt 39,47. Diese specifische Wärme ist wahrscheinlich etwas zu groß, übrigens aber identisch mit der, welche ich bei meinen früheren Versuchen für das Kobalt fand.

Nickel.

Bei meinen älteren Versuchen fand ich für das Nickel, bereitet durch Glühen des Oxalats in verschlossenen Gefäßen, die specifische Wärme 0,1086. Meine neuen Versuche gaben mir einen etwas anderen Werth, allein das Nickel des Hrn. Johnson war sehr kohlehaltig, wie sich leicht durch Auflösung desselben in Chlorwasserstoffsäure erkennen liefs.

M	229 ^{grm} ,78	229 ^{grm} ,78
T	97°,92	97°,93
θ'	21°,41	20°,46
Δθ'	5°,0295	5°,0854
A	452 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54
c	0,1110	0,1109

Mittel: 0,11095.

Das Product dieser specifischen Wärme in das Atomgewicht 369,7, welches man gewöhnlich dem Nickel beilegt, ist 41,00. Wahrscheinlich ist die specifische Wärme des reinen Nickels bedeutend geringer, nicht über 0,103 hinausgehend.

Natrium.

Meine älteren Versuche über die Wärmecapacität der binären Verbindungen und der Salze der Alkali-Metalle haben gezeigt, daß man die bisher von den Chemikern angenommenen Atomgewichte dieser Metalle durch 2 dividiren muß ¹⁾. Directe Untersuchungen über das Kalium haben mich seitdem zu demselben Schlufs geführt ²⁾. Es war wichtig dies Resultat zu bestätigen für das Natrium, welches man sich gegenwärtig so leicht im Zustande großer Reinheit verschafft, und nicht so schwierig zu behandeln ist wie das Kalium. Vor etwa sechs Jahren sandte mir Hr. Liebig eine gewisse Menge Natrium, die er in seinem Laboratorium zu Gießen eigends zu diesem Behufe hatte darstellen lassen; Beschäftigungen mancherlei Art bielten mich aber bisher von der Anstellung der Versuche ab. Jetzt habe ich sie ausgeführt, theils mit jenem Natrium des Hrn. Liebig, das in zugeschmolzenen Glasröhren seinen Glanz unverändert behalten hatte, theils mit frisch von Hrn. Rousséau bereitetem Natrium.

Nach Zerschneiden der Röhren, welche das Liebig'sche Natrium enthielten, erkannte ich, daß dasselbe zwei sehr verschiedene physische Zustände darbot. Ein Theil war vollkommen schmiedbar, liefs sich ohne zu brechen nach allen Richtungen biegen und zeigte keine Spur von Krystallisation; ein anderer dagegen war außerordentlich brüchig und zeigte durch seine Bruchflächen Pentagonal-dodecaëder von vollkommenster Regelmäßigkeit. Diese Dodecaëder liefsen sich sogar von der Masse mit größter Leich-

1) *Ann. de chim. et de phys.*, Ser. III T. I, p. 191 (Ann. Bd. 53, S. 251).

2) *Ann. de chim. et de phys.*, Ser. III T. XXVI, p. 266. (Ann. Bd. 77, S. 105.)

tigkeit ablösen, und stellten dann die vollständigsten Krystalle dar, zuweilen von einem Durchmesser über 3 Millimeter. Diese Verschiedenheit rührt wahrscheinlich von Gegenwart einer kleinen Menge Kalium her.

Ich goß das unter Naphtha geschmolzene Natrium in eine Form aus. Dieselbe (Fig. 15 Taf. I) bestand aus einem schwach konischen Mantel *abcd*, an welchen sich ein in der Mitte *f* durchbohrter Boden *ca* schrauben liefs. Dieses Loch war durch einen ebenfalls konischen Stift verschlossen. Die geschmolzene Masse wurde in den ringförmigen Raum gegossen. Wenn sie durch das Erkalten erstarrt war, schrob man den Boden *cd* ab, und nahm die Masse gleich wie den Stift *ef* heraus; somit erhielt man das Natrium in Gestalt eines längs seiner Axe durchbohrten Cylinders. Nach dem Erkalten wurde das Natrium wohl abgewischt und seine obere Fläche, die mit der Luft in Berührung gestanden, abgeschnitten; dann wickelte man den Cylinder sogleich in ein Blatt Zinnfolie, dessen Gewicht zuvor bestimmt worden war. Hierauf konnte man ihn nach beliebiger Zeit wägen und die zur Bestimmung der Wärmecapacität nöthigen Versuche vorrichten. Ich hielt es für nöthig, sie bei Temperaturen unter 0° zu bestimmen, um den Anomalien auszuweichen, die bei höherer Temperatur aus der allmählichen Erweichung des Natriums erfolgt seyn würden.

Um die Substanz in eine gleichförmige und genau bestimmbare Temperatur zu versetzen, bediente ich mich des Apparats (Fig. 16 Taf. I), welcher auch für höhere Temperatur anwendbar ist. Derselbe besteht aus einem länglichen auf einem Gestelle *MN* stehenden Bottich *CDEF*, durch den ein Messingrohr *AB* geneigt so durchgeht, dafs seine beiden offenen Enden aufserhalb münden. In die Mitte dieses Rohrs wird die Substanz gebracht, welche einer bestimmten Temperatur ausgesetzt werden soll. Im gegenwärtigen Fall ist der Natriumcylinder *K* an zwei Seidenfäden befestigt, die durch die Röhre *AB* gehen und von den dieselbe verschließenden Stüpseln gehalten werden. Ein Thermometer *T*, das mit seinem Behälter in dem cen-

tralen Kanal des Natriumcylinders steckte, ist mittelst eines Propfens in dem Stöpsel *A* eingelassen. Man füllt den Bottich mit einem Gemenge von zerstoßenem Eise und krystallisirtem Chlorcalcium und rührt dies Gemenge beständig um. Die Temperatur sinkt beständig, aber es erfordert viel Zeit, daß sie ihr Minimum erreicht, was dann 10 bis 15 Minuten stationär bleibt. Diesen Moment nun wählt man zur Anstellung des calorimetrischen Versuchs.

In das Calorimeter *V* bringt man eine bestimmte Menge Naphtha, die zuvor über metallisches Natrium destillirt worden ist. Allein man muß den Wasserwerth des so vorgegerichteten Calorimeters kennen. Zu dem Ende machte ich mit diesem Calorimeter die Bestimmung der Wärmecapacität des Bleis zwischen der Temperatur der Umgebung und der des Siedpunktes von Wasser. Da die spezifische Wärme des Bleis zwischen diesen Temperaturgränzen bekannt ist, so läßt sich aus diesem Versuch der calorifische Wasserwerth unseres mit Naphtha gefüllten Calorimeters herleiten. Folgendes waren die also angestellten Versuche:

Gewicht des Blei	636 ^{gram} ,45	636 ^{gram} ,45
spec. Wärme desselb.	0 ^{gram} ,03140	0 ^{gram} ,03140
<i>T</i>	96°,77	97°,076
<i>θ'</i>	14°,165	15°,085
<i>Δθ</i>	10°,1691	10°,1691
log <i>A</i>	2,2071712	2,2104166

Mittel von Log *A* = 2,2087939

Ich prüfte diesen Werth durch einen Versuch mit derselben Bleimasse, die in der Kältemischung erkaltet worden war; ich erhielt:

<i>P</i>	636 ^{gram} ,45
<i>T</i>	— 28°,030
<i>θ'</i>	+ 6°,31
<i>Δθ</i>	4°,2795
log <i>A</i>	2,1994784.

Ich habe die spezifische Wärme des Bleis zwischen — 28° und den gewöhnlichen Temperaturen zu 0,0310 angenommen. Und wirklich haben wir gefunden:

zwischen $+15^{\circ}$ und $+98^{\circ}$. . . 0,03140 ¹⁾

— 78° und $+10$. . . 0,03065 ²⁾

Das Mittel 0,310 kann man als gültig für Temperaturen zwischen -28° und $+7^{\circ}$ betrachten.

Der durch diesen Versuch gegebene Werth von $\log A$ ist etwas geringer als der, den die beiden ersten Versuche geliefert haben. Ich nehme aus den drei ersten Werthen das Mittel, nämlich: 2,2056887.

Folgendes sind nun die Resultate, die ich mit dem Natrium erhielt:

	Natr. von Liebig.		Natr. von Rousseau.	
	I.	II.	III.	IV.
Gewicht des Natriums	58 ^{grm} ,918	58 ^{grm} ,918	56 ^{grm} ,580	56 ^{grm} ,580
Gewicht der Zinnfolie	2 ^{grm} ,152	2 ^{grm} ,152	2 ^{grm} ,700	2 ^{grm} ,700
T	— 34°,573	— 30°,126	— 29°,276	— 21°,628
θ'	4°,7121	5°,0756	7°,242	7°,041
$\Delta \theta'$	4°,2787	3°,9356	3°,7913	3°,0315
c	0,29480	2,30267	0,29205	0,29742
Specifische Wärme des Zinns			0,0562,	

Die Versuche II und IV wurden angestellt mit den Natriumcylindern, die zu den Versuchen I und III gedient hatten. Zu dem Ende wickelte man vom Natriumcylinder, sogleich wie es aus der Naphtha genommen worden, die Zinnfolie ab, wischte ihn sorgfältig mit Josephspapier ab und brachte ihn sogleich in die von der Kältemischung umgebene Röhre. Die Versuche III und IV sind weniger genau als die I und II, zunächst, weil das Metall eine stärkere Veränderung an der Luft erlitten hatte und dann, weil die Kältemischung schon in der Temperatur zu steigen anfang, das Thermometer also zu Anfange des calorimetrischen Versuchs nur ein relatives Minimum anzeigte, welches nicht verweilte und welches weniger genau für die ganze Metallmasse galt als das absolute und stationäre Minimum, bei dem die Bestimmungen I und III gemacht

1) *Ann. de chim. et de phys.*, Ser. II. T. LXXIII. p. 40. (Ann. Bd. 51, S. 216.

2) *Ib. Ser. III, T. XXVI, p. 273.*

worden waren. Es ist also zweckmäßig nur das Mittel aus den Bestimmungen I und III zu nehmen, was für die spezifische Wärme des metallischen Natriums giebt: 0,2934.

Das Product aus dieser spezifischen Wärme in das Atomgewicht 287,2, welches die Chemiker für das Natrium annehmen, ist 84,2; allein das Product in die Hälfte 143,6 dieses Gewichts ist 42,1. Nur dieses letztere Product fällt zwischen die Gränzen, welche wir für andere einfache Körper aufgefunden haben. Es ist also klar, daß das Atomgewicht des Natriums 143,6 ist und daß die Formel des Natrons muß Na_2O und nicht NaO geschrieben werden.

Man nimmt an, der Schmelzpunkt des Natriums liege bei etwa 90°C . Ich wollte ihn genau bestimmen. Ich goß geschmolzenes Natrium in eine weite Glasröhre, tauchte in das geschmolzene Metall ein Quecksilberthermometer und verfolgte den Gang seines Erkaltens. Bei mehreren Versuchen wurde das Thermometer stationär bei einer Temperatur, welche, berichtet für den nicht in das Metall getauchten Theil des Stiels, genau $97^\circ,63\text{C}$. entsprach. Die stationäre Temperatur, die sich während der Krystallisation des flüssigen Natriums einstellt, ist also $97^\circ,63$ und dies ist das einzige Element dieser Art, welches sich genau bestimmen läßt.

Kalium.

Ich hielt es nicht für nöthig, die spezifische Wärme des Kaliums abermals zu bestimmen, da meine früheren Versuche ¹⁾ hinreichen zu den Schlüssen in Bezug auf das Atomgewicht dieses Metalls. Das Kalium erleidet eine successive Erweichung mit der Temperatur, seine spezifische Wärme wird dadurch beträchtlich vergrößert und man findet also deren Werth zu groß. Allein ich habe einige Versuche zur genauen Bestimmung seines Schmelzpunktes gemacht, welchen die Lehrbücher der Chemie insgemein auf etwa 55° setzen.

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XXVI, p. 266.* (Ann. Bd. 77, S. 105.)

Kalium, von Hrn. Rousseau dargestellt, wurde in einer starken Glasröhre unter Naphtha geschmolzen. Nach der Erstarrung desselben nahm man die Naphtha fast gänzlich fort, schmolz es abermals durch Erhitzung bis über 100° C. und tauchte mitten in dasselbe den Behälter eines Thermometers. Man verfolgte den Gang der Erkaltung dieses Thermometers, während die Röhre in der Luft gehalten ward. Bei einem ersten Versuch zeigte das Thermometer durchaus keinen Stillstand. Es fiel allmählich von 100° bis 20° . Allein als die Erkaltungscurve graphisch construirt wurde, war leicht zu erkennen, daß dieselbe gegen 55° ihre Gestalt völlig veränderte, indem ihre Ordinaten von diesem Punkte aus viel weniger rasch abnahmen. Ich wiederholte alsdann den Versuch in der Weise, daß ich das Thermometer etwas erschütterte, um die moleculäre Trägheit zu überwinden und die Abnahme der Fluidität zu erforschen. Das Thermometer sank bis zum Theilpunkt 325 seiner Scale ziemlich regelmäfsig; dann stieg es plötzlich bis 327,2 und blieb hier einige Sekunden stehen; darauf begann es wieder zu fallen, aber langsamer als zuvor. Die Fluidität des Metalls nahm allmählich ab; beim Theilpunkt 300 hatte es eine butterartige Consistenz, aber erst gegen 280 hin war es unmöglich das Thermometer zu bewegen.

Der Theilpunkt 327,2 des Thermometers, berichtigt wegen des nicht eingetauchten Stücks vom Stiel, entspricht $55^{\circ},43$ C. Daraus kann man schliessen, daß die Temperatur, bei welcher im flüssigen Kalium die Tendenz zur Krystallisation zu überwiegen beginnt, $55^{\circ},43$ C. ist; allein sie wirkt zu wenig kräftig, um die Erkaltung zu überwinden und eine stationäre Temperatur herbeizuführen, wie das beim Natrium, und im Allgemeinen bei den plötzlich erstarrenden Körpern der Fall ist.

Folgendes ist übrigens die von mir beobachtete Temperaturen-Reihe. Construirt man sie, indem man die Zeit zu Abscissen und die Temperatur zu Ordinaten nimmt, so kann man erkennen, welchen Einfluß die während der Erstarr-

rung entwickelte Wärme auf den Gang der Erkaltung gehabt hat.

0'	75°,42		41'	53°,74	0°,63	9½'	44°,00	1°,25
0½	71,25	4°,17	5	52,99	0,75	10	42,80	1,20
1	67,48	3,77	5½	52,25	0,74	10½	41,52	1,28
1½	63,98	3,50	6	51,46	0,79	11	40,28	1,24
2	60,61	3,37	6½	50,60	0,86	11½	39,00	1,28
2½	57,70	2,91	7	49,60	1,00	12	37,72	1,28
3	55,24	2,46	7½	48,62	0,98	12½	36,50	1,22
3½	55,43	0,33	8	47,53	0,99	13	35,32	1,18
3¾	55,10	0,73	8½	46,45	1,08			
4	54,37		9	45,45	1,20			

Aus dieser Tafel sieht man, daß die Geschwindigkeit regelmäßig abnahm bis zur dritten Minute, wie es nach Newton seyn muß, weil die verlorene Wärmemenge proportional ist dem Ueberschuß der Temperatur des Körpers über die des umgebenden Mittels. Von der dritten Minute an begann die bei der Erstarrung entwickelte Wärme das Gesetz der Erkaltung zu stören. Es zeigt sich ein besonderer Punkt in der Curve, und diese ist in ihrem anfänglichen Gang gehindert bis zur dreizehnten Minute, wo man die Beobachtung schloß. Wenn also das Kalium bei seiner Erkaltung aus dem flüssigen Zustand die Temperatur 35° C. erreicht, hat es seine latente Schmelzwärme noch nicht vollständig verloren ¹⁾).

Lithium.

Es hat ein großes Interesse, die specifische Wärme des Lithiums zu kennen, weil man dadurch entscheiden könnte, ob das Lithium mit dem Natrium und Kalium unter die Alkalimetalle, oder mit dem Baryum und Calcium

- 1) Auf dieselbe Weise bestimmte ich auch die stationären Temperaturen bei der Krystallisation des Schwefels und des Jods aus ihrem flüssigen Zustand. Bei beiden Körpern stockt das Thermometer plötzlich und bleibt während einer großen Zahl von Minuten still stehen. So fand ich für die Temperatur

der Krystallisation des Schwefels . . 113°,60 C.

„ „ „ Jods 113,58 „

Beide Temperaturen sind beinahe gleich.

unter die Erdmetalle zu versetzen wäre, oder, anders gesagt, ob man die Formel für das Lithion Li_2O oder LiO zu schreiben hätte. Hr. Bunsen hat neulich einen sehr bequemen Proceß zur Darstellung des Lithiums durch Elektrolyse angegeben. Ich habe diese Darstellung versucht und sie ist mir vollkommen geglückt; allein es fiel mir schwer, mit dem Chlorthium, welches ich mir verschaffen konnte, die zur genauen Bestimmung der Wärmecapacität nöthige Menge des Metalls darzustellen. Ich zog es vor, erst mit dem Chlorthium zu arbeiten und dann später zu dem Metalle selbst überzugehen, wenn es mir gelänge, davon eine hinreichende Menge darzustellen.

Das Chlorthium wurde aus dem kohlensauren Lithion bereitet, welches sich von Hrn. Batka aus Prag auf der Ausstellung befand. Das Carbonat wurde zunächst mit kaltem Wasser gewaschen und darauf in Chlorwasserstoffsäure gelöst, dann die Lösung eingetrocknet und der Rückstand heiß mit concentrirtem Alkohol behandelt. Er löste sich fast vollständig. Die filtrirte Flüssigkeit wurde abermals eingedampft und das Chlorthium in einem Silbertiegel geschmolzen. Die flüssige Substanz wurde in die kleine Messingform (Fig. 15 Taf. I) gegossen, aus welcher sie nach dem Erkalten in Gestalt eines längs der Axe durchbohrten Cylinders hervorging. Da das Chlorthium wenigstens eben so zerfließend ist wie das Chlorcalcium, so wickelte ich es sogleich in Zinnfolie ein, und hing es in den zu specifischen Wärmen dienenden Ofen auf. Beim calorimetrischen Versuch wurde Naphtha in das Calorimeter gebracht. Folgendes waren die so erhaltenen Resultate.

Chlorthium	62 ^{grm} ,030	82 ^{grm} ,100
Zinn	2 ^{grm} ,155	2 ^{grm} ,365
<i>T</i>	96°,69	97°,01
<i>θ'</i>	12°,88	13°,79
<i>Δθ'</i>	8°,9338	11°,6339.

Ich habe nicht gesucht, die specifische Wärme des Chlorthiums direct zu bestimmen aus der Wärmemenge, die das mit Naphtha beladene Calorimeter angenommen hatte.

Ich habe es vorgezogen, sie unmittelbar darauf zu vergleichen mit der des Chlornatriums, das genau in dieselben Umstände versetzt wurde. Ich goß daher geschmolzenes Chlornatrium in dieselbe Form, wickelte es in Zinnfolie und bestimmte seine Wärmecapacität als das Calorimeter dieselbe Menge Naphtha enthielt. Folgendes waren die Resultate:

Chlornatrium	79 ^{grm} ,410	69 ^{grm} ,330
Zinn	1 ^{grm} ,895	1 ^{grm} ,525
<i>T</i>	98°,09	97°,31
<i>θ</i>	13°,28	15°,85
<i>A θ</i>	8°,7369	7°,3532

Bei meinen früheren Versuchen fand sich die spezifische Wärme des Chlornatriums zu 0,21401¹⁾. Führt man diesen Werth in die beiden Bestimmungen ein, deren Elemente ich so eben gegeben, so kann man den Wasserwerth des mit Naphtha gefüllten Calorimeters berechnen, und findet somit:

Aus Versuch I . . .	166,03
„ „ II . . .	166,44
Mittel	<u>166,24.</u>

Die beiden Versuche mit Chlorlithium, berechnet mit diesem Element, geben für die spezifische Wärme desselben nach Versuch I . . .

„ „ II . . .	0,28096
„ „ II . . .	0,28331
Mittel	<u>0,28213.</u>

Das Product dieser spezifischen Wärme in das Atomgewicht 524,90, welches man gewöhnlich dem Chlorlithium beilegt, ist 148,09.

Bei den Chloriden R_2Cl_2 haben wir dieses Product gefunden:

mit Chlornatrium . . .	156,97
„ Chlorkalium . . .	161,19.

Die für das Chlorlithium erhaltene Zahl ist merklich kleiner; allein der Unterschied liegt in dem Sinn, den man

1) *Ann. de chim. et de phys., Ser. III, T. I, p. 154.* (Ann. Bd. 53, S. 77.)

vorher sehen konnte, denn man wird bemerken, daß im Allgemeinen bei Körpern von gleicher chemischen Zusammensetzung das Product aus der specifischen Wärme in das Atomgewicht desto kleiner ist, als das Atomgewicht weniger hoch ist.

Bei den Chloriden von der Form RCl_2 ist übrigens dieß Product:

beim Chlornatrium 114,72

„ Chlorbaryum 116,44.

Daraus glaube ich schliessen zu dürfen, daß dem Chlorlithium die Formel R_2Cl_2 zukomme, und das Lithium unter die Alkalimetalle und nicht unter die alkalischen Erdmetalle zu stellen sey. Da indeß das Product aus der specifischen Wärme in das Atomgewicht beim Chlorlithium bedeutend geringer ist als beim Chlorkalium und Chlornatrium, so wäre es nützlich, diesen Schluß durch eine Bestimmung der specifischen Wärme des isolirten Metalles zu prüfen; ich werde nicht verfehlen, es zu thun, sobald es mir gelingt, mir eine hinlängliche Menge davon zu verschaffen.

Tellur.

Ich habe früher über die specifische Wärme des Tellurs einige Bestimmungen gemacht und dazu verschiedene Stücke verwandt, die sich in Mineraliensammlungen und in Niederlagen chemischer Producte zu Paris vorfanden. Ich fand dabei die Zahl 0,05155, welche multiplicirt mit 806,4, dem Aequivalent des Tellurs, das Product 41,57 gab. Dieß Product ist etwas größer als man es insgemein bei einfachen Körpern findet, deren Reinheit nicht zweifelhaft ist.

Die Ausstellung enthielt aus Oesterreich schöne Proben von Tellur, welche in der Münze zu Wien von Hrn. Alexander Löwe dargestellt waren. Ich ließ die Gelegenheit nicht entgehen, einige neue Versuche mit einer Substanz anzustellen, von der ich glauben mußte, daß sie reiner sey als die zu meinen früheren Versuchen angewandte. Eine von Hrn. Löwe veröffentlichte Notiz giebt

das von ihm befolgte Darstellungsverfahren an; ich will es hier kurz anführen.

Das Erz ist das Gold- und Blei-haltige Telluret von Offenbanya in Siebenbürgen, welches in 100 Theilen durchschnittlich 3 Theile Gold, 5 Theile Tellur, 30 Theile Blei (als Sulfuret) und Gangmasse enthält. Nachdem es in Schlich verwandelt worden, wurde es mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, um die Carbonate aufzulösen, dann in einem Bleikessel mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, welche den Bleiglanz in unlösliches schwefelsaures Bleioxyd verwandelte, und das Tellur als schwefelsaures Telluroxyd löste. Die durch Ruhe abgeklärte Flüssigkeit ward in ein anderes Bleigefäß gelassen, welches Wasser enthielt mit einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, um die Abscheidung des Telluroxyds zu verhüten.

Aus dieser Lösung kann man das Tellur durch metallisches Zink fällen; allein es wäre dann sehr unrein, weil sich ihm alle anderen durch das Zink fällbaren Metalle und überdiess die in Zink selbst enthaltenen beimgen. Besser ist, diese Fällung durch schweflige Säure zu vollziehen. Das gefällte pulverförmige Tellur wird dann in einem Tiegel zu einem Regulus geschmolzen.

Um das Tellur chemisch rein zu erhalten, muß man das durch schweflige Säure gefällte Metall in einem Strom von Wasserstoff destilliren. Darauf schmilzt man es in einem Tiegel zusammen. Je reiner es ist, je weißer ist sein Metallglanz und auf der Oberfläche zeigt es krystalinische farnkrautähnliche Verzweigungen, ähnlich wie man sie gewöhnlich auf dem Antimon wahrnimmt. Seine Dichtigkeit ist nach Hrn. Löwe 6,18.

Ich machte die Versuche erst mit einem bloß durch schweflige Säure gefällten, darauf mit einem im Wasserstoffstrom destillirten Tellur.

Nicht destillirtes Tellur.

M	167 ^{grm} ,34	167 ^{grm} ,34	167 ^{grm} ,34	167 ^{grm} ,34
T	97° 57	98° 21	98° 17	98° 06
g'	20° 00	21° 48	22° 27	20° 66

$\Delta\theta'$	1°,5988	1°,5680	1°,5505	1°,5752
A	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54
c	0,05205	0,05160	0,05158	0,05136
	Mittel . . . 0,05165 ¹⁾			

Das Product der specifischen Wärme in das Atomgewicht 806,5 ist 41,65.

	Destillirtes Tellur.	
M	148 ^{grm} ,5	148 ^{grm} ,15
T	98°,28	98°,33
θ'	17°,88	18°,92
$\Delta\theta'$	1°,3384	1°,3191
A	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54
c	0,04748	0,04727
	Mittel . . . 0,04737.	

Das Product der specifischen Wärme in das Atomgewicht ist 38,20. — Dieses letztere Resultat muß angenommen werden; man sieht, es liegt zwischen den Grenzen, welche wir für recht reine einfache Körper gefunden haben.

Selen.

Zu meiner früheren Bestimmung der specifischen Wärme des Selen nahm ich vereinigt die Proben, welche sich in verschiedenen Sammlungen zu Paris befanden, kleine Stäbe oder Medaillons mit dem Bildniss von Berzelius. Ich fand damit die specifische Wärme 0,08371, welche Zahl mit dem Atomgewicht 491 multiplicirt, das Product 41,097 giebt.

Auf der Ausstellung befand sich eine große Menge Selen von Hrn. Batka aus Prag. Ich ergriff diese Gelegenheit, um neue Versuche zu machen, und habe dadurch mehre sonderbare Eigenschaften dieses Körpers kennen gelernt. Dieses Selen war nicht ganz rein; es enthielt ungefähr 2 Proc. Tellur; allein diese Menge ist zu gering, um die physischen Eigenschaften des Selen zu ändern. Hr. Salvétat's Zerlegung desselben ergab übrigens

1) Was mit dem Ergebniss meiner früheren Versuche identisch ist.

Tellur	2,25
Schwefel	Spur
Selen (als Rest)	97,75
	<u>100,00.</u>

Berzelius (in der 2. Auflage der französischen Uebersetzung seines Lehrbuches, *T. II*, p. 189) beschreibt die physischen Eigenschaften des Selens also:

• Wenn das Selen, nachdem es destillirt worden, erkaltet, so nimmt es eine spiegelnde Oberfläche von dunkler, ins Rothbraune fallender Farbe an und einen Metallglanz, der ziemlich an den des polirten Blutsteins erinnert. Sein Bruch ist muschlich, glasig, bleigrau und metallglänzend. Läßt man es nach der Schmelzung sehr langsam erkalten, so wird es auf der Oberfläche uneben, körnig, bleigrau und nicht mehr spiegelnd. Sein Bruch ist feinkörnig, matt und die Masse ähnelt vollkommen einem Stück metallischen Kobalts. Die Schmelzung und nachherige rasche Erkaltung zerstört dieses Ansehen und giebt dem Selen die zuerst angegebenen Eigenschaften wieder. Reibt man das Selen zu Pulver, so ist dieses dunkelroth; allein dasselbe hat eine starke Neigung an einzelnen Stellen zusammenzubacken; die Reibung des Pistills giebt ihm Politur und eine graue Farbe, wie das mit Wismuth und Antimon beim Pülvern der Fall ist. In dünnen Schichten ist das Selen durchsichtig und von schöner dunkel rubinrother Farbe. In der Wärme erweicht es, wird bei 100° C. halbflüssig und tritt einige Grade darüber in vollen Flufs. Beim Erkalten bleibt es lange weich und läßt sich dann wie Siegelack zu sehr dünnen und sehr biegsamen Fäden ausziehen, die, wenn man sie etwas abplattet, ohne sie dicker zu machen, besser als jede andere Form die Durchsichtigkeit des Selens zeigen. Im reflectirten Lichte sind diese Fäden grau und metallglänzend, gegen Tageslicht gehalten aber durchsichtig und rubinroth. Ich fand sein specifisches Gewicht von 4,30 bis 4,32; langsame Erkaltung und körniger Bruch wirken nicht auf seine Dichtigkeit ein.

Nach Hrn. Sacc ¹⁾ erweicht das Selen bei 200° C. und schmilzt vollständig bei 250° C. Erkalte, beginnt es bei 150° C. zähe zu werden, hört bei 200° C. auf an der Thermometerkugel zu haften; gesteht bei 155° C. an den Rändern des Gefäßes, und erstarrt vollständig bei 150° C. Daraus könnte man schliessen, sein Schmelzpunkt sey 200° C. und sein Erstarrungspunkt 150° C. Indefs, da sich der letztere nicht mit Genauigkeit festsetzen läßt, weil das Selen lange teigig bleibt, ist zu glauben, daß sein Erstarrungspunkt, wie sein Schmelzpunkt, auf 200° C. zu verlegen ist, und daß er sich kund giebt durch den Moment, wo das geschmolzene Selen an der eingetauchten Thermometerkugel zu haften aufhört.

Die von diesen beiden Chemikern dem Selen beigelegten Kennzeichen sind wenig genau. Die Versuche, welche ich mit einer Selenmasse von etwa 250 Grm. anstellen konnte, haben mir erlaubt, sie besser festzustellen ²⁾.

Das Selen existirt nämlich in zwei isomeren *Modifikationen*, einer *glasigen* und einer *metallischen*. In diesen beiden Zuständen hat das Selen sehr verschiedene Eigenschaften, und der Uebergang aus dem einen in den andern ist von sehr sonderbaren, leicht nachweisbaren Erscheinungen begleitet.

Schmilzt man Selen bis zum Zustande vollkommener Fluidität und gießt es in eine Rinne, gebildet aus einem dünnen Messingblech, oder in eine Glasröhre, so erstarrt

1) *Ann. de chim. et de phys.*, Ser. III, T. XXI, p. 120.

2) Als ich diese Abhandlung niederschrieb, kannte ich nur die angeführten Untersuchungen über das Selen. Seitdem habe ich Kenntniß erhalten von einer Abhandlung, die Hr. Mitscherlich im Juni 1855 in der Akademie zu Berlin gelesen hat, zur Zeit, da ich mit meinen Versuchen beschäftigt war. Eine Uebersetzung derselben findet sich in diesem Hefte der *Annales*. Man sieht daraus, daß Hr. Hittorff vor mir die Wärme-Entwicklung beim Selen im Moment seiner molecularen Veränderung beobachtet hat (s. diese Ann. Bd. 84, S. 214 (P.)); allein die von ihm angegebene Wärmemenge ist viel geringer als die von mir gefundene. Ich habe dcsungeachtet geglaubt, die ursprüngliche Abfassung meiner Arbeit beibehalten zu müssen; sie giebt die Versuche in der Ordnung, in welcher sie angestellt wurden.

es zu einer schwarzen glänzenden Masse, deren Bruch vollkommen dem eines schwarzen Glases oder des Obsidians ähnelt und durchaus kein metallisches Ansehen hat. Diese glasige Masse zeigt in sehr dünnen Splittern beim Durchsehen eine rubinrothe Farbe. Ihr Pulver bleibt unter der Pistille grau und die rothe Farbe entwickelt sich erst, wenn man die Pistille auf ein Blatt Papier streicht. Ich habe das Selen beständig in diesem glasigen Zustand erhalten, wenn ich es, nach dem Schmelzen, sogar langsam erkalten liess.

Erhitzt man dagegen das glasige Selen in der Weise, dass seine Temperatur sehr langsam steigt, so sieht man im Moment, wo das Thermometer 96 oder 97° C. zeigt, seine Temperatur mit einem Male sich rasch erheben und in wenig Minuten über 200 bis 230° C. hinausgehen. Untersucht man darauf die Substanz, so sieht man, dass ihr physischer Zustand vollständig umgewandelt ist. Ihre Oberfläche zeigt eine bläulich graue Farbe und einen ganz metallischen Glanz. Ihr Bruch, statt glasig zu seyn, ist feinkörnig metallisch, und ähnelt vollkommen dem von grauem Roheisen. Die Masse plattet sich unter dem Hammer bemerklich ab bevor sie reißt, und der Eindruck zeigt einen sehr ausgeprägten Metallglanz. Die Feile giebt ebenfalls der Oberfläche eine Metallpolitur. Kurz in dieser Modification zeigt das Selen den Metallcharakter eben so ausgeprägt wie das Tellur.

Das glasige Selen kann mehrere Stunden lang in einer Temperatur von 90° gehalten werden, ohne dass es die isomere Modification erleidet.

Das metallische Selen ist ein besserer Wärmeleiter als das glasige. Diese Thatsache ist bei der Bestimmung seiner specifischen Wärme leicht zu erweisen. Bei dem glasigen Selen bedarf es zwei oder drei Mal so viel Zeit als bei dem metallischen, ehe das Thermometer des Calorimeters sein Temperatur-Maximum anzeigt.

Selen, geschmolzen bei einer Temperatur von über 300° C. wurde in kaltes Wasser gegossen; es erstarrte in grossen durcheinander liegenden Fäden von glasigem Bruch

und großer Härte. Die Masse zeigte dasselbe Ansehen, wie wenn man sie nach der Schmelzung hatte erkalten lassen.

Das glase Selen verliert seine charakteristischen Eigenschaften nicht durch das Pülvern. Ich brachte frisch gepülvertes Selen in eine Glasröhre, in deren Axe sich ein Quecksilberthermometer befand, und versetzte die Röhre in den auf 100° C. gehaltenen Ofen für die specifischen Wärmen. Als das Thermometer 97° erreicht hatte, stieg es plötzlich sehr rasch, stieg bis 160° C. Die Masse hatte nun ihr Ansehen verändert, war zusammengebacken und metallisch aussehend.

Das als rothes Pulver aus seinen Lösungen gefällte Selen gehört zur glasischen Modification. Um mich davon zu überzeugen, löste ich 50 Grm. Selen in Salpetersäure, trocknete die Masse ein, löste sie wieder in Wasser und fällte das Selen durch einen Strom von schweflicher Säure. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und im Vacuo getrocknet. Das pulverförmige Selen wurde ringsum den Behälter eines Thermometers in eine Glasröhre geschüttet und mit derselben im Ofen bis 100° erhitzt. Gegen 94° nahm das Thermometer einen sehr rasch steigenden Gang an und erhob sich bis 150°. Das Selen backte zu mehren metallisch grauen Massen zusammen und liefs vom Thermometer los. Eben deshalb stieg das Thermometer nicht weiter.

Folgendes sind die Versuche, die ich über die specifische Wärme des metallischen Selen anstellte:

<i>M</i>	112 ^{grm} ,20	112 ^{grm} ,20	200 ^{grm} ,90	200 ^{grm} ,90
<i>T</i>	98°,13	98°,33	96°,08	97°,69
<i>θ'</i>	21°,25	23°,88	20°,14	18°,49
<i>Δθ'</i>	1°,9454	1°,8952	3°,4289	3°,2543
<i>A</i>	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54
<i>c</i>	0,07517	0,07563	0,07675	0,07709
	Mittel . . . 0,07616.			

Das Atomgewicht des Selens ist 491. Das Product der specifischen Wärme in dasselbe ist 37,39, und liegt inner-

halb der Gränzen, welche wir für andere einfache Körper gefunden haben.

Beim glasigen Selen konnte ich den gewöhnlichen Apparat nicht zur Bestimmung der specifischen Wärme anwenden, weil dasselbe schon bei 93° C. die isomere Umwandlung erleidet. Ich habe mich daher des Apparats Fig. 16 Taf. I bedient, dabei den Bottich mit heissem Wasser gefüllt. Das Wasser dieses Bottichs wurde durch eine Gaslampe in stationärer Temperatur erhalten und durch den Agitator *mnpq* fortwährend umgerührt.

Das frisch geschmolzene Selen wurde in das kleine Messinggefäß Fig. 15 Taf. I gegossen und mit demselben in die Röhre *AB* gebracht, gehalten durch zwei oben und unten an diesem Gefäße befestigten Seidenfäden, um es leicht in das Calorimeter hinablassen zu können.

Gewicht des Selens	188 ^{grm} ,5	185 ^{grm} ,6
Gewicht des Messinggefäßes	81 ^{grm} ,2	81 ^{grm} ,2
<i>T</i>	87°,285	77°,338
<i>θ'</i>	19°,49	17°,93
<i>Δθ'</i>	4°,4333	3°,7614
<i>A</i>	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54
<i>c</i>	0,1036	0,1026
Mittel	0,1031	

Die hier für das glasige Selen gefundene specifische Wärme ist also viel größer als die für das metallische, da letztere nur bis 0,07616 steigt. Allein dieser Unterschied kann davon herrühren, daß das glasige Selen viel leichter durch die Wärme erweicht als das metallische, und daß ersteres bei 80 oder 90° C. schon einen bedeutenden Theil seiner latenten Schmelzwärme enthält.

Um zu entscheiden, ob das Selen in seinen beiden isomeren Zuständen verschiedene specifische Wärmen besitze, war es nöthig, diese bei sehr niederen Temperaturen zu bestimmen, wo keine der beiden Varietäten des Selens eine merkliche Erweichung erleidet. Das Selen wurde zuvor in die gewöhnliche Form gegossen; es hatte also dann die Gestalt eines dicken Cylinders mit einem Kanal in der Axe,

in welchen der Behälter des zur Bestimmung der Temperatur dienenden Thermometers geschoben wurde. Der Cylinder, befestigt an zwei Seidenfäden, wurde mitten in der Röhre *AB* (Fig. 16 Taf. I) gehalten und der Bottich *CDEF* gefüllt mit einer Kältemischung von Eis und krystallisirtem Chlorcalcium, welche man beständig umrührte. Man verfolgte das Erkalten des Thermometers bis zu seinem Minimum, welches gewöhnlich 10 Minuten anhielt. Folgendes sind die Resultate, die ich mit glasigem und mit metallischem Selen erhielt.

	glasiges Selen.		metallisches Selen.	
<i>P</i>	209 ^{grm} ,615	209 ^{grm} ,615	209 ^{grm} ,57	209 ^{grm} ,57
<i>T</i>	— 27°,408	— 20°,516	— 20°,270	— 15°,852
<i>θ'</i>	8°,441	6°,99	7°,019	6°,774
<i>Δθ'</i>	1°,3254	1°,0202	0°,9911	0°,8496
<i>A</i>	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54	422 ^{grm} ,54
<i>e</i>	0,07461	0,7476	0,07323	0,07570
Mittel:	0,07468		0,07446.	

In niedrigen Temperaturen also hat das Selen in seinen beiden isomeren Zuständen eine gleiche Wärmecapazität. Dieses Resultat ist ähnlich dem, welches ich schon für die beiden isomeren Modificationen des Phosphors, des gewöhnlichen und des rothen, nachgewiesen habe. In diesen beiden so verschiedenen Zuständen hat der Phosphor beinahe gleiche Wärmecapacitäten¹⁾. Ebenso bieten die glaseige und die porcellanartige arsenige Säure nur einen geringen Unterschied in ihren Wärmecapacitäten dar. Dessenungeachtet ist es merkwürdig, daß die außerordentliche Wärme-Entwicklung, welche bei Umwandlung des glasigen Selen in das metallische stattfindet, keine Veränderung in der Wärmecapazität dieses Körpers mit sich führt.

Das Selen besitzt keinen bestimmten Schmelz- oder Erstarrungspunkt. Erhitzt man es, so erweicht es allmählich und wird nicht eher vollkommen flüssig als bei über 250°.

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XXXVIII, p. 129.* (Ann. Bd. 89, S. 495.)

Jedermann weiß, daß man es in seinem zähen Zustande zu sehr feinen Fäden ausziehen kann. Ich schmolz eine große Masse Selen in einer weiten Glasröhre, hielt mitten in der Flüssigkeit ein Quecksilberthermometer und verfolgte die Erhaltung desselben von Minute zu Minute. Von 260° C. bis 40° C. war der Gang dieses Thermometers vollkommen regelmässig; an keinem Punkte bemerkte man jene mehr oder lange Stillstandszeiten, die man im Moment, da Körper aus dem flüssigen Zustand in den starren übergehen, immer beobachtet. Ich gebe hier die Reihe der beobachteten Temperaturen von Minute zu Minute.

0'	201°,2	15°,5	6'	137°,45	7°,25	12'	103°,4	4°,6
1	185,7	13,35	7	130,9	6,55	13	98,5	4,9
2	172,35	9,85	8	124,5	6,4	14	94,25	4,25
3	162,5	9,3	9	118,7	5,8	15	90,25	4,0
4	153,2	8,5	10	113,3	5,4	16	86,4	3,85
5	144,7		11	108,0	5,3	17	83,0	3,4

Um die Erhaltung zu verlangsamen, stellte ich bei einem zweiten Versuch die Röhre, welche das Selen enthält, in den Ofen von 100° C. So ergab sich:

0'	241°,6	11°,8	20'	142°,0	1°,25	80'	112°,55	0,00
1	229,8	10,5	21	140,75	1,25	85	113,0	+0,09
2	219,3	9,1	22	139,65	1,10	90	114,05	+0,21
3	210,2	8,5	23	138,75	0,90	95	115,9	+0,37
4	201,7	7,3	24	137,85	0,90	100	117,9	+0,40
5	194,4	6,8	25	137,0	0,85	105	120,75	+0,57
6	187,6	6,0	26	136,25	0,75	110	121,3	+0,11
7	181,6	5,65	27	135,5	0,75	115	118,9	-0,48
8	175,95	5,05	28	134,7	0,80	120	116,0	0,58
9	170,9	4,5	29	133,9	0,80	125	113,35	0,53
10	166,4	4,0	30	133,2	0,70	130	111,25	0,42
11	162,4	3,6	35	129,2	0,80	135	109,65	0,32
12	158,8	3,2	40	125,35	0,77	140	108,45	0,24
13	155,6	2,7	45	121,9	0,69	145	107,55	0,18
14	152,9	2,5	50	119,1	0,60	150	106,8	0,15
15	150,4	2,3	55	116,8	0,46	155	106,3	0,10
16	148,1	1,8	60	115,0	0,36	160	105,7	0,12
17	146,3	1,6	65	113,40	0,32	165	105,1	0,12
18	144,7	1,45	70	112,80	0,12			
19	143,25		75	112,60	0,04			

Man wird bemerken, daß die Erkaltung fast regelmäßig fortging bis zur Minute 55, wo das Thermometer $116^{\circ},8$ zeigte, und daß dann ihre Geschwindigkeit auf eine anomale Weise abnahm bis zur Minute 75. Von Minute 75 bis 80 blieb das Thermometer fast stillstehen, darauf nahm es einen steigenden Gang an bis zur Minute 110, wo es $121^{\circ},3$ zeigte, fast 9 Grad mehr als bei Minute 80. Von da an befolgte es wieder einen ziemlich regelmäßig fallenden Gang.

Die einzige Anomalie bei der Erkaltung trat also gegen 120° C. ein, und der umgekehrte Gang, den das Thermometer einschlug, beweist, daß damals die Erstarrung rasche Fortschritte machte, oder eine Molecularbewegung eintrat, welche eine beträchtliche Wärmemenge entwickelte. Diefes ist übrigens nicht die Bewegung, welche das glasige Selen in metallisches umwandelt, denn die nach der Minute 165 aus dem Ofen genommene Selenmasse zeigte noch, nach vollständiger Erkaltung, ein glasiges Ansehen auf dem Bruch.

Versuche über die Wärme-Entwicklung des Selens im Moment seiner isomeren Umwandlung.

Ich wollte so genau wie möglich bestimmen, welche Wärmemenge das Selen entwickelt, wenn es in dem bis 100° C. erhitzten Ofen seine isomere Umwandlung erleidet. Zu dem Ende goß ich das Selen in die Form Fig. 15 Taf. 1, wie vorhin, nur daß ich den vollen Stab *ab* durch eine an beiden Enden offene Röhre von sehr dünnem Messing ersetzte. Die so mit Selen gefüllte Form wurde, nach ihrer Erkaltung, in dem bis 100° C. erhitzten Ofen aufgehängt und dabei der Behälter des Thermometers in den centralen Kanal gesteckt. Um zu verhindern, daß der Luftstrom, der sich nothwendig in dem Moment einstellen mußte, wo das Selen Wärme entwickelte, das Thermometer nicht zu sehr erkaltete, klebte ich eine Oblate auf die untere Oeffnung, Folgende Temperatur-Reihe wurde beobachtet.

0'	72°,83		70'	124°,6	9°,3	84'	160°,5	4°,0
10	79,45	0°,66	71	148,5	23,9	85	157,0	3,5
20	84,35	0,49	71½	161,4	53,0	86	153,25	3,75
30	88,15	0,38	71¾	177,2		87	150,6	2,65
35	89,8	0,33	71¾	193,0		88	147,7	2,9
40	91,3	0,30	72	201,5		89	145,1	2,6
45	92,85	0,30	72½	210,1	13,5	90	142,6	2,5
50	94,6	0,35	72¾	212,5		91	140,1	2,5
55	96,5	0,38	73	213,3		92	137,9	2,1
56	96,95	0,45	73½	214,0		93	135,8	2,0
57	97,5	0,55	73¾	214,2		94	133,8	1,9
58	98,0	0,50	73¾	214,2	-0,1	95	131,9	1,7
59	98,65	0,65	73¾	214,1		96	130,2	1,95
60	99,3	0,65	74	213,9	-1,9	97	128,25	1,25
61	100,05	0,75	75	212,0	-4,0	98	127,0	1,4
62	100,8	0,75	76	208,0	7,2	99	125,6	1,4
63	101,7	0,90	77	200,8	8,2	100	124,2	1,17
64	102,9	1,20	78	192,6	7,4	105	118,35	0,88
65	104,1	1,20	79	185,2	6,1	110	113,95	0,67
66	105,7	1,60	80	179,1	5,7	115	110,6	0,52
67	107,8	2,10	81	173,4	4,8	120	108,0	
68	110,67	2,87	82	168,6	4,1			
69	115,3	4,63	83	164,5				

Aus dieser Tafel sieht man, daß das Thermometer bis zum Grad 93 beständig mit abnehmender Geschwindigkeit stieg, wie das seyn muß, weil es sich der umgebenden Temperatur, die 100° betrug, näherte; allein vom Grade 94 an beschleunigte sich der steigende Gang des Thermometers, anfangs schwach, darauf stärker. Bei Minute 61 überstieg das Thermometer die umgebende Temperatur. Von Minute 71 bis Minute 72 hob es sich um 53 Grade; darauf verlangsamte sich sein steigender Gang, und bei der Minute 73 zeigte dieser sein Maximum bei 214°. Von hier an schlug das Thermometer einen sinkenden Gang ein, der sich anfangs bis Minute 78 beschleunigte, weil die Substanz noch Wärme aussandte, welche die Wirkung der erkaltenden Ursachen theilweis compensirte; endlich verlangsamte sich die Erkaltungsschnelligkeit, da der Temperatur-Ueberschuß immer geringer wurde. Einleuchtend ist übrigens, daß diese Ueberhebung der Temperatur um mehr als 114 Grade viel geringer ist als die, welche stattgefunden hätte, wenn die in Folge der Molecular-Umwandlung eingetretene Wärme-Entwicklung statt successive, plötzlich erfolgt wäre

und die Substanz nicht gezwungen gewesen, ihre Wärme mit den fremden Körpern zu theilen und von derselben auch durch Ausstrahlung zu verlieren.

Bei dem Versuch, der uns beschäftigt, betrug das Gewicht des Selen 200 Grm. Angenommen seine spezifische Wärme sey 0,0769, wie wir sie zwischen 15 und 90° gefunden, so entspricht dieß Selenium hinsichtlich seiner Wärmecapacität 15,42 Grm. Wasser. Das Messinggefäß, worin es sich befand, wog 81,15 Grm. und entspricht 7,70 Grm. Wasser. Man kann annehmen, daß dieses Gefäß dieselbe Temperatur hatte wie das darin enthaltene Selen. In diesem Falle würde man haben, wenn x die Temperatur vorstellt, bis zu welcher das Selen sich erhoben hätte, wenn es allein da gewesen wäre:

$$15,42 \cdot x = (15,42 + 7,70) \cdot 114, \text{ woraus } x = 170^{\circ},9.$$

Mithin würde die Temperatur des Selen um 171° gestiegen seyn, wenn es allein gewesen wäre; und hierbei ist noch die Wärme vernachlässigt, welche unser complexes System in dem Ofen durch Ausstrahlung verlor, von Minute 61 an, wo es anfang die Temperatur des Ofens zu überschreiten, bis zur Minute 73, wo es sein Temperatur-Maximum erreichte.

Man kann nicht annehmen, daß im Moment, wo das Thermometer sein Temperatur-Maximum anzeigte, die Moleculartransformation vollendet war und die Wärmequelle zu wirken aufhörte; denn von Minute 73 bis Minute 78 war die Erkaltungsgeschwindigkeit eine zunehmende, was beweist, daß eine stets abnehmende Wärme-Entwicklung sich der normalen Erkaltung des Systems widersetzte. Wir wollen annehmen, daß die erwärmende Ursache bei der Minute 78 zu wirken aufhörte, und daß von diesem Momente an, die Erkaltung proportional geschah dem Ueberschuß der Temperatur des Systems über die des umgebenden Mittels; dann können wir approximativ berechnen, welche Temperatur das System von Minute 61 bis Minute 73 durch Ausstrahlung verlieren mußte.

Der Temperaturverlust während jeder Minute, von Mi-

nute 72 bis Minute 78, wäre wenigstens $8^{\circ},2$ gewesen, wenn der Körper keine Wärme entwickelt hätte. Nun bringe die Temperatur-Veränderung:

von 72' bis 73' ..	+ 13,5	von 75' bis 76' ..	- 4,0
" 73' " 74' ..	- 0,1	" 76' " 77' ..	- 7,2
" 74' " 75' ..	- 1,9	" 77' " 78' ..	- 8,2.

Vergleicht man diese Erkaltungen mit der von $8^{\circ},2$, welche die normale Erkaltung gewesen wäre, so sieht man, daß sich hätten entwickeln müssen:

von 72' bis 73' eine Wärmemenge, die wäre sie	
nicht durch Erkaltung kompensiert, das Thermometer gehoben	
hätte um	$8^{\circ},2$
" 73' " 74'	8,1
" 74' " 75'	6,3
" 75' " 76'	4,2
" 76' " 77'	1,0
" 77' " 78'	0,0

Im Ganzen also bis zur Minute 78 $27^{\circ},8$.

Vorausgesetzt, der Wärmeverlust durch Ausstrahlung wäre während der steigenden Periode des Thermometers derselbe gewesen wie der, den man während der sinkenden Periode beobachtete, kann man für gleiche Temperatur-Ueberschüsse des Systems über das umgebende Mittel annehmen:

	Mittlere Temperatur.	Erkaltung.
von 71' bis 72'	$175^{\circ},5$	$5^{\circ},7$
" 70' " 71'	$136^{\circ},6$	$2^{\circ},1$
" 69' " 70'	$120^{\circ},0$	$1^{\circ},0$
" 68' " 69'	$113^{\circ},0$	$0^{\circ},7$
" 67' " 68'	$109^{\circ},2$	$0^{\circ},5$
" 66' " 67'	$106^{\circ},8$	$0^{\circ},34$
" 65' " 66'	$105^{\circ},0$	$0^{\circ},25$
" 64' " 65'	$103^{\circ},5$	$0^{\circ},17$
" 63' " 64'	$102^{\circ},3$	$0^{\circ},12$
" 62' " 63'	$101^{\circ},3$	$0^{\circ},07$
" 61' " 62'	$100^{\circ},5$	$0^{\circ},02$
		$10^{\circ},97.$

1) Da die Erkaltung in der zweiten Periode nicht unter 108° beobachtet

Mithin hätte das System während der steigenden Periode des Thermometers durch Ausstrahlung verloren $10^{\circ},97$. Wegen dieser beiden Ursachen war das gesammte Steigen des Thermometers zu gering um $27^{\circ},8 + 10^{\circ},97$ oder um $38^{\circ},77$.

Wenn also die Verluste durch Ausstrahlung nicht existirt hätten, würde das Thermometer auf $214^{\circ} + 38^{\circ},77$, d. h. auf 253° gestiegen seyn, und wäre das Selen nicht eingeschlossen gewesen in eine Messinghülle, die mit ihm die ausgesandte Wärme theilte, so würde die Temperatur-Erhöhung über 100° oder x gegeben seyn durch die Formel:

$$15,42x = 23,12 \cdot 153, \text{ woraus } x = 229^{\circ}.$$

Nach dieser nur angenäherten Rechnung würde die Temperatur des trocknen Seleniums in Folge der molecularen Umwandlung von 98° auf 329 gestiegen seyn, wenn alle entwickelte Wärme wirksam gewesen wäre.

Ich habe versucht, die Wärmemenge, welche das Selen bei seiner Molecular-Umwandlung entwickelt, auf eine andere Weise zu bestimmen, nämlich folgendermaßen.

Das kleine Messinggefäß, welches das frisch geschmolzene Selen enthielt, wurde in dem Ofen genau wie bei dem früheren Versuch aufgestellt. Wenn das Thermometer des Ofens, in Folge der Molecular-Umwandlung, anfang über 100° zu steigen, so disponirte man das Calorimeter, und, im Moment wo das Thermometer des Ofens sein Maximum zeigte, liefs man das kleine Gefäß schnell in das Calorimeter hinab. So konnte man die gesammte Wärmemenge bestimmen, welche das System besafs in dem Moment, wo das Thermometer des Ofens sein Maximum zeigte. Die Data dieser Versuche waren:

Gew. d. Selens $200^{\text{grm}},45$

Gew. d. Messinggefäßes $81^{\text{grm}},5$ Wasserwerth $7^{\text{grm}},62$

wurde, so berechnete man diese letzten partiellen Erkalungen mittelst der Form $A\theta = A\phi$, wo ϕ den Temperatur-Ueberschuß über 100° vorstellt. Die Constante wurde nach der Beobachtung (69—70) berechnet, d. h. man setze: $1,00 = A \cdot 20$, woraus $A = \frac{1}{20}$.

Maximum d. Thermometer d. Ofens	200°,5
Final-Temperatur des Calorimeters	24°,65
Temperatur-Erhöhung, berichtigt	9°,115
A	422 ^{gram} ,54

Die vom Calorimeter erlangte Wärmemenge, welche gleich ist der, welche das System abgab, um sich mit ihm in Temperaturgleichgewicht zu setzen, d. h. um bis 24°,65 zu sinken, ist also

$$422,54 \times 9°,115 = 3851,5 \text{ Wärme-Einheiten.}$$

Diese Wärmemenge besteht aus zwei Theilen:

- 1) aus der, welche ihm vom Ofen abgetreten worden wäre, wenn das Selen nicht freiwillig Wärme entwickelt hätte,
- 2) aus der, welche die moleculare Umwandlung des Selen in Freiheit setzte.

Diese letztere Wärmemenge ist es, welche wir kennen wollen. Wir erhalten sie, wenn wir von der gesammten Wärmemenge, die der Versuch gab, diejenige abziehen, die das glasige Selen entliefs, als es sich von 98° (dem Maximum, welches die Körper gewöhnlich in unsern Ofen erreichten) auf 24°,65 abkühlte. Nun fanden wir die specifische Wärme des glasigen Selen zwischen 19°,5 und 87°,3 zu 0,1036; wir wollen annehmen, daß sie zwischen 24°,65 und 98°,0 eben so sey, da die Zunahme, welche diese specifische Wärme von 87 bis 98 Grad erleiden kann, sich der Molecular-Umwandlung zuschreiben läßt. Das Selen, wenn es von 98° auf 24°,65 sinkt, entläßt also eine Wärmemenge, vorgestellt durch:

$$200,45 \times 0,1036 \times 73,35 \dots = 1523,2$$

die Messinghülle beim Erkal-

$$\text{ten um eben so viel Grade } 7,62 \times 73,35 \dots = 558,9$$

$$2082,1.$$

Man hat also für die bei der Molecular-Umwandlung entwickelte Zahl von Wärme-Einheiten 3851,5 — 2082,1 = 1769,4, welche durch 200^{gram},45 Selen erzeugt sind. Diese Zahl von Wärme-Einheiten würde 200^{gram},45 Selen, das sich im Zustande der metallischen Modification befände, um

1769,4
200,45 - 0,0761 oder 116°,00 erwärmen, was wenig abweicht von 114°,2 die wir direct am Thermometer des Ofens beobachteten, als dasselbe sein Maximum anzeigte. Allein, wie dieses letztere, bedarf es wichtiger Berichtigungen, denn während der ganzen Zeit, die das Thermometer gebrauchte um von 93° auf sein Maximum zu steigen, verlor das System durch Ausstrahlung einen beträchtlichen Theil der Wärme, die in Folge der Molecular-Umwandlung frei wurde. Um diesen Wärmeverlust berechnen zu können, will ich hier die Temperaturbeobachtungen hersetzen, die gemacht wurden vor dem Moment, da man das Selen in das Calorimeter hinabliefs.

Erwärm. in 1'.			Erwärm. in 1'.			Erwärm. in 1'.		
0'	72°,83	0°,63	61'	93°,8	0°,35	78'	100°,3	0°,60
5	76°,00	0°,52	62	94°,1	0°,30	79	101°,0	0°,70
10	78°,6	0°,48	63	94°,4	0°,30	80	101°,95	0°,95
15	81°,0	0°,38	64	94°,6	0°,20	81	103°,1	1°,15
20	82°,9	0°,35	65	94°,8	0°,20	82	104°,15	1°,05
25	84°,65	0°,33	66	95°,15	0°,35	83	105°,7	1°,55
30	86°,3	0°,28	67	95°,45	0°,30	84	107°,8	2°,10
35	87°,7	0°,25	68	95°,75	0°,30	85	110°,9	3°,10
40	88°,95	0°,23	69	96°,1	0°,35	86	116°,5	5°,60
45	90°,1	0°,22	70	96°,45	0°,35	87	127°,6	11°,10
50	91°,2	0°,24	71	96°,7	0°,25	88	147°,6	20°,00
55	92°,4	0°,15	72	97°,2	0°,50	89	187°,0	39°,40
56	92°,55	0°,25	73	97°,7	0°,50	90	200°,4	13°,4
57	92°,8	0°,20	74	98°,05	0°,55	Da das Thermometer nur noch sehr langsam stieg, so liefs man das System hinab; bei Min. 92 tauchte es in das Calorimeter.		
58	93°,0	0°,20	75	98°,5	0°,60			
59	93°,2	0°,25	76	99°,1	0°,60			
60	93°,45		77	99°,7				

Wir bemerken hier, dafs die Geschwindigkeit der Erwärmung eine abnehmende war bis zur Minute 58, wo das Thermometer 93° zeigte; von Minute 58 bis Minute 65 blieb diese Geschwindigkeit beinahe constant, um nun einen steigenden Gang einzuschlagen. Man kann also annehmen, dafs die Molecular-Umwandlung bei 93° begann, und dafs das Selen während seines Ueberganges von 93° auf 98° sich nicht alleinig durch die Strahlung der Hülle erhitze. Nimmt

man an, daß vom 76° bis 93° die Molecular-Umwandlung noch nicht begonnen habe, so kann man aus den Zahlen dieser Periode die Wärme berechnen, welche, unter Annahme des Newton'schen Gesetzes, die Hülle dem Systeme mitgeteilt hat. Man kann setzen $\Delta\vartheta = A\vartheta$, wo ϑ den Temperatur-Ueberschuß der Hülle und $\Delta\vartheta$ den Temperaturanwuchs des Systems in 1 Minute vorstellt. Zur Berechnung der Constante A setzt man, nach den von 5 bis 10 Min. gemachten Beobachtungen,

$$0,48 = A(98 - 77,3) = A \cdot 20,07, \text{ woraus } A = \frac{0,48}{20,07} = 0,0232.$$

Mittelst dieser Formel läßt sich die Temperatur-Erhöhung, welche die Hülle in jeder Minute gegeben hat, berechnen.

Von der Min. 78 an, wo das System über 100° hinausging, bis zur Min. 92, wo es in das Wasser des Calorimeters tauchte, verlor es nothwendig eine gewisse Wärmemenge, in Folge des Ueberschusses seiner Temperatur über die der Hülle, die nicht 100° überstieg. Wir wollen diesen Temperaturverlust berechnen aus den Erkaltungsversuchen, die beim Versuche S. 429 der Molecular-Umwandlung gefolgt sind. So haben wir:

Mittl. Temp.	Erkaltung.	Mittl. Temp.	Erkaltung.
von 78 bis 79' 100°,65	0°,02	von 85 bis 86' 113°,7	0°,70
» 79 » 80 101,47	0,07	» 86 » 87 122,0	1,10
» 80 » 81 102,50	0,12	» 87 » 88 137,6	2,20
» 81 » 82 103,6	0,17	» 88 » 89 167,3	4,20
» 82 » 83 104,9	0,25	» 89 » 90 193,7	8,00
» 83 » 84 106,8	0,34	» 90 » 91 200,0	8,40
» 84 » 85 109,4	0,50	» 91 » 92 200,0	8,40

Summe der Erkaltung: 34,47.

Mithin hat das System ungefähr $34^{\circ},5$ durch Strahlung verlieren müssen, und die Endtemperatur wäre um so viel höher gewesen, wenn dieser Verlust nicht stattgefunden hätte. Man wird bemerken, daß ein Temperaturverlust des Systems von $34^{\circ},47$ einer Anzahl von Wärme-Einheiten entspricht, die ausgedrückt wird durch

$$(200,45 \times 0,1036 + 7,62) 34,47 = 978,6$$

und die, hinzugefügt zu den 3851,5, welche der Calorimeterausdruck geliefert hat, im Ganzen 4830,1 giebt.

Und zieht man hiervon ab die 2082,1 Wärme-Einheiten, welche man als dem System durch die Hülle mitgetheilt annehmen kann, so findet man 2748,0 Wärme-Einheiten, welche 200^{mm},45 metallisches Selen von 0° auf die Temperatur

$$\frac{2748}{200,45 \times 0,0761} = 180^{\circ},15$$

erheben würden.

Diese Temperatur-Erhöhung ist geringer als die, welche wir durch die erste Berechnungsweise gefunden haben; allein ich muß bemerken, daß sie nothwendig zu gering ist; denn bei der früheren Berechnung haben wir *implicite* angenommen, daß in dem Moment, wo das Thermometer sein Maximum im Ofen anzeigte und wo man es in das Calorimeter tauchte, die Molecular-Umwandlung vollendet wäre. Allein wir wissen durch den ersten Versuch, daß die Substanz alsdann noch fortfuhr Wärme zu entwickeln und wir haben bei unserer ersten Rechnung Rücksicht darauf genommen.

Kurz ich glaube aus diesen Versuchen schliessen zu können, daß das glasige Selen bei seiner Umwandlung in metallisches eine Wärmemenge entwickelt, welche die Temperatur dieses letzteren um mehr als 200 Grade erhöhen würde.

Ich habe früher eine ähnliche Wärme-Entwicklung bei Umwandlung des weichen Schwefels in gewöhnlichen Schwefel beobachtet ¹⁾, allein die dabei freigewordene Wärmemenge war viel geringer, erhöhte die Temperatur des Körpers nur um 12 bis 14°. Freilich wird dabei der Schwefel fast auf seine Schmelztemperatur gebracht, und es kann also ein Theil der entwickelten Wärme durch partielle Schmelzung versteckt worden seyn.

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. I, p. 205.* (Ann Bd. 53, S. 265.)

IV. Ueber die Beschaffenheit und die Eigenschaften des Ozons; von Thomas Andrews,

Prof. der Chemie an Queen's College zu Belfast.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den *Phil. Tr. f.* 1855.)

Unter den vielen interessanten Körpern, welche die Untersuchungen der neueren Chemiker zu Tage gefördert haben, sind wenige merkwürdiger als derjenige, dem man den Namen Ozon gegeben hat, mögen wir nun seine vielen und anomalen Eigenschaften oder seine innigen Beziehungen zu dem wichtigsten und weit verbreiteten Element der Natur in Betracht ziehen. Die erste Erkennung des Ozons und Beschreibung seiner Eigenschaften verdanken wir dem Scharfsinne Schönbein's, welchem das Verdienst der Entdeckung ohne Widerrede gebührt. Er richtete jedoch seine früheren Versuche hauptsächlich auf die Erläuterung der Eigenschaften desselben und der Bedingungen seiner Bildung, ohne sie mit quantitativen Bestimmungen zu begleiten, so daß kein klares Licht auf die Beschaffenheit desselben geworfen wurde. In späteren Jahren hat der Gegenstand die Aufmerksamkeit mehrerer sehr ausgezeichneten Physiker und Chemiker auf sich gezogen, unter denen ich nur erwähnen will: Marignac, De la Rive, Berzelius, Williamson, Fremy und Becquerel, und Baumert.

Schönbein hat gezeigt, daß ein Körper von eigenthümlichem und höchst charakteristischem Geruch und sehr ähnlichen Eigenschaften unter den drei folgenden Umständen gebildet wird:

- 1) Wenn elektrische Funken durch atmosphärische Luft gehen.
- 2) Wenn reines Wasser oder Wasser, welches gewisse Säure oder Salze gelöst enthält, durch den Volta'schen Strom zersetzt wird, wobei die neue Substanz zugleich mit dem Sauerstoff am positiven Pol erscheint.

- 3) Wenn gewisse Körper, besonders Phosphor, bei gewöhnlicher Temperatur langsam in der atmosphärischen Luft oxydirt werden.

Zwei Fragen drängen sich hier besonders auf. Wird unter diesen verschiedenen Umständen immer eine und dieselbe Substanz erzeugt, oder hat Schönbein unter dem Namen Ozon Substanzen von verschiedener Zusammensetzung hegriffen; die nur in einigen ihrer Eigenschaften übereinkommen? Und dann, was ist die Zusammensetzung des Ozons, oder, wenn es deren mehr als einen giebt, wie sind sie zusammengesetzt?

Die Versuche von Williamson deuten auf Bildung von Wasser, wenn das durch Elektrolyse erhaltene Ozon über glühendes Kupfer geleitet wird ¹⁾, und Baumert erhielt ähnliche Resultate, als er einen Strom von elektrolytischem Sauerstoff durch eine Röhre leitete, worin wasserfreie Phosphorsäure an einem Punkte bis zur Rothgluth erhitzt wurde ²⁾. Diese Versuche waren jedoch nicht geeignet quantitative Resultate zu liefern, sondern führten nur zu dem allgemeinen Schluss, daß diese Varietät des Ozons ein Wasserstoffoxyd sey, das mehr Sauerstoff als das Wasser enthalte. Allein aus einem anderen und sehr wichtigen Versuch, auf welchen ich später ausführlich zurückzukommen Gelegenheit haben werde, hat Baumert geschlossen, daß es ein Teroxyd des Wasserstoffs, HO_3 , sey.

Andrerseits haben die Versuche von De la Rive und von Fremy und Becquerel gezeigt ³⁾, daß reines und trocknes Sauerstoffgas durch den elektrischen Funken in Ozon verwandelt werden kann.

Ich kenne keine Versuche über das durch Wirkung des Phosphors auf atmosphärische Luft erhaltene Ozon, welche ein besonderes Licht auf dessen Constitution werfen. Margnac leitete einen Strom dieser ozonisirten Luft durch eine Lösung von Jodkalium, bis dasselbe gänzlich in jod-

1) *Memoirs of the Chemical Society*, Vol. II, p. 395.

2) *Poggendorff's Ann.* Bd. LXXXIX, S. 39.

3) *Ann. de chimie*, Ser. III, T. XXXV, p. 62.

saures Kali verwendet worden war, und schloß, das auf diesem Wege erzeugte Ozon müsse entweder Sauerstoff in einem besonderen Zustand oder ein Hyperoxyd des Wasserstoffs seyn.

Den Resultaten der neuesten Untersuchungen zufolge, scheint es daher: das die unter dem Namen Ozon zusammengefaßten Substanzen nicht identisch sind.

Dafs das durch Wirkung des elektrischen Funkens auf Sauerstoffgas erhaltene Ozon bloß Sauerstoff in einem veränderten oder allotropischen Zustand ist;

dafs das durch elektrolytische Zersetzung des Wassers gewonnene Ozon ein Wasserstoffoxyd von der Zusammensetzung HO_3 ist; und

dafs das durch Wirkung des Phosphors auf Sauerstoff erhaltene Ozon entweder Sauerstoff selbst oder eine Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff ist ¹⁾

Das Ozon hat meine Aufmerksamkeit in den letzten vier oder fünf Jahren von Zeit zu Zeit in Anspruch genommen, und ich war eben mit einer Reihe von Versuchen über die Erzeugung desselben durch den elektrischen Funken beschäftigt, als Fremy und Becquerel's schätzbare Untersuchungen erschienen, was mich veranlafte, die meinige bei Seite zu legen. Die Veröffentlichung von Baumert's Abhandlung bewog mich jedoch sie wieder aufzunehmen, da seine Resultate nicht übereinstimmten mit denen, welche ich erhalten hatte. Allein die von diesem Physiker vorgeschlagene Methode, um zu entscheiden, ob das Ozon ein Wasserstoffoxyd oder eine allotropische Modification des Sauerstoffs sey, schien mir dem Zwecke so angemessen zu seyn, dafs ich es, bei Wiederaufnahme meiner Untersuchung, für nöthig hielt, zunächst seine Versuche zu wiederholen. Die Resultate, welche ich zuerst erhielt, stimmten in sofern mit denen Baumert's überein, als sie zeigten, dafs die Gewichtszunahme des Apparats immer gröfser war als das

1) Einen sehr vollständigen Abrifs dessen, was über diesen Gegenstand bekannt ist, enthält der Artikel »Ozon« des Handwörterbuchs der Chemie, Bd. V, S. 835 (Braunschweig 1853).

Gewicht des Ozons, hergeleitet aus dessen chemischer Action; allein das relative Verhältniß dieser Quantitäten stimmte nicht mit seinen Resultaten, und eben so wenig stimmten meine eigenen Versuche bei Wiederholung mit einander. Es war also klar, daß irgend eine störende Ursache die Reaction compliciren mußte, und wirklich fand ich bei fernerer Untersuchung nicht allein eine solche Ursache auf, sondern gelangte auch dahin, die Natur derselben und die Mittel zu ihrer Vermeidung aufzufinden. Als nun die Versuche wiederholt wurden, gaben sie sehr übereinstimmende Resultate, die der Ansicht, daß Wasserstoff ein Bestandtheil des Ozons sey, gänzlich widersprachen.

Der von mir angewandte Apparat war folgendermaßen eingerichtet.

A (Fig. 21 Taf. IV) ist ein Gefäß von etwa 2 Liter Räumlichkeit, welches ein Gemisch von ein Maafs reiner und starker Schwefelsäure und 7 Maafs destillirten Wassers enthielt. Der Cylinder B, welcher mit einem ähnlichen Gemisch gefüllt ist, ist unten durch eine Blase verschlossen, um so eine Vermischung der an den beiden Polen entwickelten Gase zu verhüten. Ein Platindraht *pp* geht, eingeschmolzen, durch eine kurze Glasröhre, welche in die Tubulatur *b* eingeschliffen ist. Dieser Draht endigt unten in einem Bündel feiner Platindrähte, welche den positiven Pol der Volta'schen Batterie bilden. Der negative Pol ist eine Platinplatte *p'*, welche in die Flüssigkeit des äußeren Gefäßes taucht. Das Gefäß A wurde in ein größeres Gefäß voll kalten Wassers gestellt, und diesem bei einigen Versuchen noch Eis hinzugefügt. Das letztere Gefäß wurde der Deutlichkeit wegen in der Zeichnung fortgelassen. *CC'C''* ist ein einziges Rohr, angeschmolzen an den weiteren Hals von B und gefüllt von *C'* bis *C''* mit Bimsteinstückchen, die mit reiner Schwefelsäure befeuchtet waren. Die Länge der austrocknenden Säule betrug fast einen Meter. D ist ein Liebig'scher Apparat, an dessen Enden sich Glasröhren angeschmolzen befanden, von denen

die eine eingeschliffen war in den Hals *c* von *CC' C'* und die andere in eine Röhre, welche in ähnlicher Weise einem zweiten Liebig'schen Apparat *E* angeschmolzen war. Die Verbindungen *c* und *c'* wurden also aus sorgfältig abgeschliffenen Glasflächen gebildet. Bei meinen früheren Versuchen geschahen diese Verknüpfungen durch kleine und trockene Propfen, welche im Ganzen bequemer als aneinander geschliffene Glastheile, und auch ganz tadellos sind, da, wenn die Korkflächen klein und trocken sind, die Menge des durch die Berührung mit ihnen zerstörten Ozons völlig unmerklich ist. Kautschuck-Verbinder jeder Art sind aber ganz unzulässig, denn sie werden vom Ozon, auch wenn es durch das Tausendfache seines Volums von einem andern Gase verdünnt ist, mit solcher Energie angegriffen, daß sie in wenigen Minuten durchlöchert sind. Das Gefäß *D* enthielt eine Lösung von Jodkalium, angesäuert mit etwas Chlorwasserstoffsäure, und das Gefäß *E* concentrirte Schwefelsäure. Die *U*-Röhre *F*, gefüllt mit geschwefelsäuerem Bimstein, verhinderte, daß rückwärts in *E* Feuchtigkeit eindrange. Das entwickelte Sauerstoffgas wurde in der über Wasser umgestülpten graduirten Glasglocke *G* aufgefangen, sein Volum aber nur deshalb bestimmt, um das Verhältniß desselben zum erzeugten Ozon festzustellen.

Das Gemenge von Sauerstoff und Ozon tritt, nachdem es bei seinem Durchgang durch die lange Röhre *CC' C'* vollkommen getrocknet worden, in das Gefäß *D* ein; dort wird das Ozon zerlegt, Jod in Freiheit gesetzt und ätzendes Kali gebildet, welches letztere sich mit der freien Chlorwasserstoffsäure zu Chlorkalium verbindet. Wendet man eine neutrale Lösung von Jodkalium an, so ist die Reaction complicirter; denn während der größere Theil des Jods wie zuvor frei gemacht und von dem überschüssigen Jodkalium gelöst wird, bilden sich zugleich jodsaures Kali und ätzendes Kali. Mag man nun eine neutrale oder eine saure Lösung anwenden: das Endresultat ist in sofern immer dasselbe, als im Gefäße *D* der active Sauerstoff eine chemi-

sche Verbindung eingeht und dadurch das Gewicht der in diesem Gefäß *D* enthaltenen Flüssigkeit vergrößert.

Die Gewichtszunahme der Gefäße *D* und *E* geben das gesammte Gewicht des Ozons, dieses mag nun allotropischer Sauerstoff oder ein Wasserstoffoxyd seyn. Im ersteren Falle erfolgt die Zersetzung des Jodkaliums aus der Ersetzung des Jods durch Sauerstoff; beide bleiben in *D*, während die Schwefelsäure in *E* die Feuchtigkeit zurückhält, welche sonst durch den Strom des trocknen Gases fortgeführt worden wäre. Im letzteren Falle zerfällt das Ozon in Wasser und Sauerstoff, und beide werden in den Gefäßen *D* und *E* zurückgehalten. Bestimmt man nun am Ende des Versuchs die Menge des freien Jods in der Jodkaliumlösung, so läßt sich der Betrag des activen Sauerstoffs, durch welchen es ausgetrieben worden ist, leicht berechnen, und wenn man diesen mit der Gewichtszunahme der Gefäße *D* und *E* vergleicht, sieht man sogleich, ob das Ozon ein Wasserstoff-Hyperoxyd ist, welches bei seiner Zersetzung Wasser lieferte.

Zwei Versuche dieser Art wurden von Baumert angestellt. Bei dem ersten betrug die Gewichtszunahme des Apparats 0,0133 Grm. und das Gewicht des Sauerstoffs, berechnet aus dem ausgeschiedenen Jod, 0,0081 Grm.; bei dem zweiten waren diese Menge respective 0,0149 Grm. und 0,00989 Grm. Das Jodkalium wurde als neutrale Lösung angewandt und das jodsaure Kali nachher durch Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Aus diesen Resultaten schloß Baumert, daß das Ozon, welches den durch Elektrolyse des Wassers erhaltenen Sauerstoff begleitet, ein Wasserstoffoxyd von der Zusammensetzung HO_2 sey; und dieser Schluss, hergeleitet aus mit großem Geschick erfundenen und mit Sorgfalt ausgeführten Versuchen, hat, wenigstens in Deutschland, sehr allgemeinen Beifall gefunden.

Nachdem ich, wie schon erwähnt, bei einer Wiederholung dieser Versuche gefunden hatte, daß jeder Versuch ein anderes Resultat für die Zusammensetzung des Ozons

gab, untersuchte ich sorgfältig alle Umstände des Experiments, und war endlich so glücklich, die Unregelmäßigkeiten auf das Daseyn einer kleinen, aber wahrnehmbaren Menge von Kohlensäure zurückführen zu können, welche, wenn nicht sehr große Vorsicht angewandt wird, immer im elektrolytischen Sauerstoff zugegen ist. Als die Jodkalium-Lösung in *D* durch Barytwasser ersetzt wurde, entstand in wenig Minuten ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Mit Aetzkali in demselben Gefäß war die Gewichtszunahme, für dasselbe Volum Sauerstoffgas, bedeutend größer als mit der Jodkalium-Lösung, und am Ende des Versuches fand ich, daß kohlensaures Kali gebildet worden war. Da nun bei der Einwirkung des Ozons auf eine neutrale Lösung von Jodkalium immer eine kleine Menge von freiem Kali gebildet wird, so war es nicht unwahrscheinlich, daß dieses sich eines Theils der eben erwähnten Kohlensäure bemächtigen würde, so daß also die Gewichtszunahme des Apparats von zwei unterschiedenen Ursachen abhinge, — von der Ozon-Reaction und von der Absorption der Kohlensäure. Um das Vorkommen der letzteren zu verhüten, war es nur nöthig, die Lösung des Kaliums so weit anzusäuern, daß kein freies Kali gebildet werden konnte, oder die der Elektrolyse unterworfenen Flüssigkeit einige Zeit zu kochen. Es fand sich, daß die Säuerung der Lösung allein schon hinreichend war, die Absorption der Kohlensäure zu verhindern, denn, wenn diese Vorsicht getroffen worden, waren die Resultate dieselben, der Elektrolyt mochte unmittelbar vor Beginn des Versuchs gekocht worden seyn oder nicht. Bei diesen Abänderungen verschwanden die in früheren Versuchen beobachteten Unregelmäßigkeiten, und es wurde das einfache und interessante Resultat erhalten, daß die Gewichtszunahme des Apparats genau gleich war dem Betrage des Sauerstoffs, der sich aus dem in Freiheit gesetzten Jod berechnen liefs.

Ich will nun die Haupt-Vorsichtsmafsregeln beschreiben, welche angewandt wurden, um so weit wie möglich alle Fehlerquellen bei den folgenden Versuchen zu vermeiden.

Die Feinheit dieser wird einleuchten, wenn man erwägt, daß unter den günstigsten Umständen von 10 Litern elektrolytischen Sauerstoffs nicht mehr als 40 Milligrm. Ozon erhalten wurden, und daß die Vorrichtungen so vollkommen seyn mußten, daß diese große Menge Gas (wäre sie frei von Ozon gewesen) den Apparat durchstrich, ohne in dem vereinten Gewicht der Gefäße *D* und *E* irgend eine wahrnehmbare Veränderung hervor zu bringen.

Die zu allen diesen Versuchen angewandte Jodkalium-Lösung hatte einerlei Zusammensetzung, obwohl die erhaltene Ozonmenge in einigen Fällen drei Mal größer war als im andern. Sie bestand aus 2 Grm. Jodkalium gelöst in 22,5 Grm. einer schwachen Chlorwasserstoffsäure, die 2 Proc. reine Säure enthielt. Da es schwierig ist, sich ein von jodsaurem Kali ganz freies Jodkalium zu verschaffen, so bereitete ich zu Anfange eines jeden Versuchs zwei ähnliche Lösungen, von denen die eine in das Gefäß *D* gebracht, und die andere in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel bis zu Ende des Versuches aufbewahrt wurde. Der Betrag an freiem Jod wurde in beiden zu gleicher Zeit bestimmt, und der Unterschied genommen, um genau die von der Ozon-Reaction ausgeschiedene Jodmenge zu erhalten. Die Berichtigung wegen des jodsauren Kalis in der ursprünglichen Lösung, repräsentirte, nach Reduction, selten mehr als 0,001 Grm. Sauerstoff, allein Quantitäten solcher Größe dürfen bei diesen Versuchen nicht vernachlässigt werden.

Vor dem Wägen der Gefäße *D* und *E* wurde 1 Liter atmosphärischer Luft, befreit von Kohlensäure und sorgfältig getrocknet, durch den Apparat geleitet. Der Zweck dieser Maafsregel war, jeden Theil des Apparats zu Anfange des Versuchs in denselben Zustand zu versetzen, in welchen er am Ende desselben seyn würde. Dasselbe Volumen trockner Luft wurde am Ende jedes Versuchs durch den Apparat geleitet.

Es ist bei chemischen Untersuchungen selten nöthig, die directen Angaben der Waage zu berichtigen wegen

Änderungen der Temperatur und des Luftdrucks, die zwischen zwei successiven Wägungen stattgefunden. Wenn man das Zimmer auf nahe gleiche Temperatur hält, sind die thermometrischen Veränderungen auf sehr enge Grenzen beschränkt; allein die Barometerbewegungen haben wir nicht in unserer Macht; und wenn, wie bei diesen Versuchen, ein Zeitraum von zwei und zuweilen drei Tagen zwischen der ersten und zweiten Wägung verstreicht, so geschieht es mitunter, daß der atmosphärische Druck sich beträchtlich ändert. Hier würde ein merklicher Fehler (in einigen Fällen fast von 0,002 Grm.) eingetreten seyn, wenn keine Berichtigung angebracht worden wäre ¹⁾.

Um zu ermitteln, wie weit man sich auf den Apparat verlassen könne, wurden ein Paar vorläufige Versuche gemacht, die sehr befriedigende Resultate gaben. Das Gefäß *D* enthielt reines Wasser, *C* Schwefelsäure und ein dritter Liebig'scher Condensator, der zwischen *E* und *F* eingeschaltet worden, ebenfalls Schwefelsäure; es wurden erst 3,5 Liter Sauerstoffgas und dann 1 Liter atmosphärische Luft durch den Apparat geleitet, wozu etwa fünf Stunden erforderlich waren. Das Gefäß *D* verlor 0,0311 Grm., während *E* 0,0315 Grm. gewann und das dritte Gefäß keine wahrnehmbare Gewichtsveränderung erlitt. Wenn man also

- 1) Diese Berichtigung wurde folgendermaßen berechnet. — Zu dem Volume in Kubikcentm. der Jodkalium-Lösung in *D* und der Schwefelsäure in *E* wurde addirt das Volum des Glases, aus welchem die Gefäße *D* und *E* bestanden. Hieraus wurde das Volum der angewandten Gewichte hergeleitet. Sey *V* der sonach in Kubikcentm. gefundene Unterschied der Volume; *p* und *p'* der Luftdruck in englischen Zollen bei der ersten und zweiten Wägung; *t* und *t'* die entsprechenden Temperaturen $^{\circ}\text{C}$; *x* das Gewicht, in Grammen, eines Luftvolums gleich *V*, gemessen unter dem Druck *p* und bei der Temperatur *t*; *x'* das Gewicht desselben Luftvolums bei *p'* und *t'*. Da 1 Kubikcentm. Luft unter 29,92 und bei 0° wiegt 0,00129 Grm., so ist dann

$$x' - x = V \left(\frac{1}{1 + at'} \cdot \frac{p'}{29,92} - \frac{1}{1 + at} \cdot \frac{p}{29,92} \right) 0,00129,$$

wo $a = 0,00367$. Der Werth von $x' - x$ ist der direct durch den Versuch gefundenen Gewichtszunahme zu addiren oder subtrahiren, je nachdem es eine positive oder negative GröÙe ist.

D und *E* zusammen gewägt hätte, würde die Gewichtsveränderung nur 0,0004 Grm. betragen haben. Bei einem anderen Versuch, bei welchem eine starke Lösung von Aetzkali in *D* gebracht worden war, betrug der Verlust von *D* 0,0175 Grm. und der Gewinn von *E* 0,0172 Grm., der Unterschied also noch nicht ein Drittel-Milligramm. Andere Versuche derselben Art, mit verschiedenen Lösungen in *D*, gaben ähnliche Resultate. Es ist also klar, daß nach Maafsgabe, wie man das Gas durch den Apparat leitete, die gesammte der Flüssigkeit in *D* entzogene Feuchtigkeit von der Schwefelsäure in *E* zurückgehalten wurde.

Um zu bestimmen, ob der Gasstrom eine merkliche Menge Jod von *D* nach *E* führe, wurde eine Jodkalium-Lösung, die eine große Menge freien Jods enthielt, in *D* gebracht, und eine Lösung von reinem Jodkalium in *E*. Nachdem 4 Liter Luft durch den Apparat geleitet worden, fanden sich 0,0015 Grm. Jod in *E*. Dies entspricht einem Zehntel eines Milligramms Sauerstoff, und hier mußte, wegen des großen Ueberschusses an Jod in der ersten Lösung, mehr übergeführt worden seyn als bei irgend einem der folgenden Versuche, obwohl bei einigen derselben große Gasvolumen durch den Apparat geleitet wurden.

Das freie Jod wurde nach der sehr empfindlichen, ich glaube, zuerst von Bunsen vorgeschlagenen Methode bestimmt. Es wurde eine verdünnte Lösung von schwefliger Säure bereitet und ihre Concentration, unmittelbar vor Zerlegung der Flüssigkeit in *D*, dadurch bestimmt, daß man ermittelte, wie viele Maasse von ihr erfordert wurden, um ein bekanntes Gewicht von freiem Jod in einer Lösung von Jodkalium zu zerstören. Ein entsprechender Versuch wurde mit der Lösung in *D* angestellt, und daraus der Gehalt derselben an freiem Jod durch eine sehr einfache Rechnung hergeleitet.

I. 10,2 Liter von elektrolytischem, ozonhaltigem Sauerstoff wurden durch den Apparat geleitet, $\frac{3}{4}$ Liter etwa in der Stunde. Bei der ersten Wägung zeigte das Barometer 29,85 Zoll und das Thermometer 5°, 9 C., bei der zweiten

das Barometer 29,98 Zoll und das Thermometer $5^{\circ},3$ C. Der Werth von *V* (siehe die vorhergehende Anmerkung) betrug 47 Kubikcentimet. Die Gewichtszunahme des doppelten Apparats *D* und *E* betrug 0,0375 Grm., was, nach Berichtigung wegen der atmosphärischen Aenderungen, für die wahre Zunahme giebt

0,0379 Grm.

Das freie Jod der in *D* enthaltenen Lösung wurde durch 112,7 Maafs einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure neutralisirt. Die andere Jodkaliumlösung, welche zugleich mit der ersten bereitet und zu welcher derselbe Betrag von Säure hinzugesetzt worden war, erforderte zur Neutralisation 0,8 Maafs derselben Lösung von schwefliger Säure. Folglich entsprach das durch die Ozonwirkung elimirte Jod 111,9 Maafs. Hierauf wurden 0,5341 Grm. reines Jod nebst 2 Grm. Jodkalium zu einigen Tropfen Wasser gesetzt, und, wenn beide gelöst waren, die Lösung verdünnt, bis sie genau 100 Kubikcentimet. einnahm. Aus dem Mittel zweier sehr übereinstimmender Versuche ging hervor, daß 100 Maafs der schwefligen Säure 95,96 Kubikcentimeter dieser Lösung sättigten, daß also 1 Maafs der ersteren entsprach 0,00512 Grm. Jod. Aus diesen Datis folgt durch eine leichte Rechnung, daß das durch das Ozon ausgeschiedene Jod sich belief auf 0,609 Grm. und das Aequivalent von Sauerstoff auf

0,0386 Grm.

II. 2,72 Liter elektrolytischen Sauerstoffs wurden mit gleicher Geschwindigkeit wie zuvor durch den Apparat geleitet. Bei der ersten Wägung: Barometer 29",60, Thermometer $5^{\circ},8$ C., bei der zweiten: Barometer 29",60, Thermometer $6^{\circ},0$ C. Gewichtszunahme von *D* und *E* 0,0107 Grm., berichtigt

0,0107 Grm.

Das freie Jod in *D* (nach Abzug dessen, was von der kleinen Menge jodsauren Kalis in der ursprünglichen Lösung herrührte) wurde neutralisirt durch 30,23 Maafs einer Lösung schwefliger Säure, von welcher ein Maafs, wie ein

gleichzeitig angestellter directer Versuch ergab, 0,00521 Grm. freies Jod neutralisirte. Der die Ausscheidung des Jod veranlassende Sauerstoff betrug also

0,0100 Grm.

III. 2,86 Liter desselben Gases wurden, wie in den vorhergehenden Versuchen durch den Apparat geleitet. Bei der ersten Wägung: Barometer 30",06, Thermometer 6°,6 C., bei der zweiten: Barometer 30",20, Thermometer 6°,1 C. Gewichtszunahme von *D* und *E* 0,0152 Grm., berichtigt

0,0154 Grm.

Das freie Jod in *D*, berichtigt wie zuvor, wurde neutralisirt durch 41,52 Maafs einer Lösung schwefliger Säure, von welcher 1 Maafs neutralisirte: 0,00525 Grm. Jod. Das Gewicht des Sauerstoffs, hergeleitet aus dem Gewicht des abgeschiedenen Jods, betrug also

0,0138 Grm.

IV. 6,45 Liter elektrolytischen Sauerstoffs wurden durch den Apparat geleitet. Bei der ersten Wägung: Barometer 29",96, Thermometer 6°,8; bei der zweiten: Barometer 29",29, Thermometer 7°,8 C. Gewichtszunahme von *D* und *E*: 0,0303 Grm., berichtigt

0,0288 Grm.

Das freie Jod in *D* wurde neutralisirt durch 100,4 Maafs einer Lösung schwefliger Säure, von welcher 1 Maafs neutralisirte 0,00441 Grm. Jod. Das hieraus abgeleitete Gewicht von Sauerstoff war also

0,0281 Grm.

V. 6,8 Liter elektrolytischen Sauerstoffs durchgeleitet. Bei erster Wägung: Barometer 30",53, Thermometer 9°,8 C., bei zweiter: 30",44, Thermometer 10°,4 C. Gewichtszunahme von *D* und *E* 0,0254 Grm., berichtigt

0,0251 Grm.

Das freie Jod in *D* neutralisirte 107,9 Maafs einer Lösung schwefliger Säure, von welcher 1 Maafs entsprach 0,00358 Grm. Jod. Das aus dem abgeschiedenen Jod sich ergebende Gewicht des Sauerstoffs betrug also:

0,0273 Grm.

Zusammengefasst haben wir also folgende Resultate:

	Ozon, hergeleitet aus der Gewichtszunahme des Apparats.	Ozon, hergeleitet aus dem abgeschiedenen Jod.
I	0,0379 Grm.	0,0386 Grm.
II	0,0107 "	0,0100 "
III	0,0154 "	0,0138 "
IV	0,0286 "	0,0281 "
V	0,0251 "	0,0273 "
	<u>0,1179 Grm.</u>	<u>0,1178 Grm.</u>

Die Uebereinstimmung ist vollkommen und beweist unzweifelhaft, dass Wasser kein Zersetzungsproduct des Ozons ist, und dieses also keinen Wasserstoff als Bestandtheil enthält. Wäre seine Zusammensetzung HO_3 , so würde das Gewicht des Apparats um 0,1841 Grm. zugenommen haben, statt 0,1179 Grm.

Die Menge des bei diesen Versuchen gebildeten Ozon ist ziemlich gleichförmig. Denn aus 1 Liter Sauerstoff wurden folgende Mengen Ozon erhalten:

I	0,0038 Grm.
II	0,0037 "
III	0,0046 "
IV	0,0043 "
V	0,0040 "
Mittel	<u>0,0041 Grm.</u>

Bei der zuvor beschriebenen Vorrichtung war daher das durch elektrolytische Zersetzung des Wassers erhaltene Sauerstoffgas von etwa $\frac{1}{350}$ seines Gewichts an Ozon begleitet.

Um jeden möglichen Zweifel an diesen Resultaten zu entfernen, setzte ich einen Apparat zusammen, von allen dessen Theilen organische Substanzen ausgeschlossen waren. Es wurden keine Diaphragmen gebraucht und alle Verbindungsstücke entweder durch Zusammenschmelzen oder durch Einschleifen mit einander vereint. Die Vorrichtung ist in Fig. 22 Taf. IV abgebildet. Zwei Platindrähte (Fig. 23) waren in das Ende einer Glasröhre eingeschmolzen, welche

in die Tubulatur *b* des Gefäßes *A* eingeschliffen wurde. Die Röhre *BB'B'* war eben so in den Hals *a* des Gefäßes *A* eingerieben und mit *C* durch Anschmelzung verbunden. Sie enthielt Bimstein angefeuchtet mit Schwefelsäure. Das Gefäß *C* war auch mit Schwefelsäure gefüllt und durch Einschleifung mit dem Jodkalium-Gefäß *D* verbunden. Das Gefäß *E* enthielt wie zuvor Schwefelsäure. Bei diesen Versuchen durchstrichen Sauerstoff und Wasserstoff beide den Apparat, dessen Genauigkeit hierdurch einer strengen Probe ausgesetzt wurde.

Zwei und zwanzig Liter des Gasgemisches wurden durch den Apparat geleitet. Die Gewichtszunahme von *D* und *E* betrug 0,0135 Grm. Bei der ersten und zweiten Wägung waren respective die Barometerstände 28",96 und 29",57, und die Temperaturen 11°,1 und 10°,0. Die Berichtigung wegen Aenderung des Drucks und der Temperatur ist daher + 0,0014 Grm. und die wahre Zunahme

0,0149 Grm.

Das durch Wirkung des Ozons in *D* ausgeschiedene Jod neutralisirte 62,65 Maafs einer Lösung schwefliger Säure, von welcher 1 Maafs entsprach 0,00373 Grm. Jod. Das Gewicht des Ozons hergeleitet aus dem in Freiheit gesetzten Jod betrug also

0,0148 Grm.

Die Identität dieser Resultate ist sehr genügend, wenn man erwägt, daß dieses kleine Gewicht Ozon aus 22 Litern oder nahe 5 Gallonen abgeschieden wurde. Das Verhältniß der Menge des Ozons zu der des zersetzten Wassers ist geringer als bei den früheren Versuchen, vielleicht weil hier ein einziger Platindraht als positiver Pol angewandt wurde. Bei diesem Versuche traf ich auch große Sorgfalt, sowohl Kohlensäure als Stickstoff von den Elektrolyten auszuschließen.

Mein nächster Gegenstand war, zu bestimmen, ob, wie Williamson und Baumert angeben, wirklich Wasser gebildet werde, wenn man Ozon durch Hitze zersetzt. Zu dem Ende wurde im Ganzen die zu der ersten Reihe dieser Versuche angewandte Vorrichtung benutzt; nur war

der erste Liebig'sche Apparat *D*, statt mit Jodkalium-Lösung gefüllt zu seyn, jetzt leer, und in den oberen Theil eines Metallcylinders *HH* (Fig. 24 Taf. IV) gestellt, wo er durch einen heißen Luftstrom aus Leslie's Brenner bis auf etwa 400° C. erhitzt wurde. Mit dem Schwefelsäureapparat *E* beständig verknüpft und mit ihm zusammen gewogen wurde eine kleine *U*-Röhre *G*, die wasserfreie Phosphorsäure enthielt, um sicher zu seyn, daß die letzte noch etwa vorhandene Spur von Wasserdampf verdichtet würde. Das Sauerstoffgas wurde, wie in den früheren Versuchen, aufgefangen und gemessen.

Es wurden zwei Versuche gemacht. Bei dem ersten gingen 6,8 Liter Sauerstoff, enthaltend 0,027 Grm. Ozon, durch den Apparat; bei dem zweiten 9,6 Liter, enthaltend 0,038 Grm. Ozon. Es fand sich, nachdem alle Berichtigungen gemacht waren, daß der vereinte Schwefelsäure- und Phosphorsäure-Apparat zugenommen hatte in dem einen Fall um ein Drittel und in dem andern um ein halbes Milligramm. Solche Quantitäten können nur den unvermeidlichen Fehlern des Versuchs zugeschrieben werden. Wäre der Ozon ein zusammengesetzter Körper von der Zusammensetzung HO_3 , so würde der Apparat bei dem ersten Versuch 10, und bei dem zweiten 14 Milligrm. zugenommen haben.

Daß das Ozon keinen Stickstoff enthalten könne, wird aus folgendem Versuch hervorgehen. Zwei Platindrähte waren eingeschmolzen in den Boden einer kleinen Flasche, in welche man Wasser mit Zusatz von etwas Schwefelsäure goß und einige Zeit rasch sieden ließ. Während das Wasser im Sieden begriffen war, wurden die Drähte mit den Polen einer Volta'schen Batterie verbunden, so daß sich mit den Wasserdämpfen auch die gemischten Gase entwickeln mußten. So lange das Sieden dauerte, kam kein Ozon zum Vorschein; ließ man aber die Flüssigkeit langsam erkalten, ohne den Strom zu unterbrechen, so machte es sich bald durch seinen Geruch und durch seine Wirkung auf Jodkalium-Papier bemerklich. Das

Sieden und der Strom der gemischten Gase mußten hier die Gegenwart von Stickstoff unmöglich machen.

Eine Frage bleibt noch zu beantworten: Enthält das Ozon, außer Sauerstoff, irgend einen anderen Körper, der durch keins der angewandten Reagentien absorbiert wird? Obwohl das Gas, welches nach der Abscheidung des Ozons aus dem Apparat entwich, reines Sauerstoffgas zu seyn schien, so würde es doch übereilt seyn, zu behaupten, daß es nicht ¹⁰⁰⁰ seines Gewichts von einem unbekannten Körper mit nicht sehr hervorstechenden Eigenschaften enthalten könnte. Diese Frage schien eine Beantwortung auf anderem Wege zuzulassen. Aus einem folgenden Theil dieses Aufsatzes wird man sehen, daß an der Bildung des Ozons aus reinem und trockenem Sauerstoff durch Wirkung elektrischer Funken kein Zweifel bestehen kann, und nichts ist leichter als ein gegebenes Volum Sauerstoff bei Gegenwart einer Lösung von Jodkalium ganz in Ozon zu verwandeln. Das Nächste zu untersuchen war also, ob das Ozon, welches durch Elektrolyse oder durch Wirkung elektrischer Funken oder durch Oxydation des Phosphors erhalten wird, in allen seinen Eigenschaften vollkommen identisch sey.

Eine der merkwürdigsten Eigenschaften des Sauerstoffs ist seine Zerstörung oder vielmehr seine Umwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff durch Hitze. Um die Temperatur zu ermitteln, bei welcher diese Veränderung eintrete, wurde das Gefäß *D* (Fig. 24 Taf. IV) in ein Quecksilberbad gestellt und das Gas, so wie es entwich, ohne erst durch den übrigen Apparat gegangen zu seyn, untersucht. Bei Erhitzung des Quecksilberbades nahm die Menge des Ozons, bestimmt durch dessen Wirkung auf Jodkalium-Papier, nicht eher merklich ab als bis die Temperatur auf 230° C. stieg. Die Reaction erhielt sich indeß sehr intensiv bis das Thermometer 235° zeigte; zwischen diesem Punkt und 240° verschwand sie aber gänzlich, wenn das Ozon sich in einem sehr verdünnten Zustand befand; war es aber concentrirter, so ließen sich noch schwache Spuren desselben entdecken.

welche ohne Zweifel auch verschwunden seyn würden, wenn man den Gasstrom sehr langsam durchgeleitet hätte. In der That ist Zeit ein Element bei dieser Reaction. Selbst bei der Temperatur 100° C. wird das Ozon langsam zerstört. Zwei ähnliche Röhren wurden gleichzeitig und durch denselben Proceß mit einem wie gewöhnlich mit Sauerstoff verdünnten Ozon gefüllt und darauf hermetisch verschlossen. Eine dieser Röhren wurde drei Stunden lang in einem Dampfbade auf 100° C. gehalten, die andere aber nicht der Hitze ausgesetzt. Als man nach Verlauf dieser Zeit die beiden Röhren untersuchte, fand sich, daß die erhitzt gewesene eine wahrnehmbare Menge Ozon weniger enthielt als die andere. Ich zweifle nicht, daß das Ozon in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre selbst bei gewöhnlicher Lufttemperatur allmählich in gemeinen Sauerstoff übergehen würde. Einen Versuch der Art, welcher das Verschwinden des Ozons zur Folge hatte, machte ich vor zwei oder drei Jahren; allein ich erinnere mich nicht mehr, aus welcher Quelle dieses Ozon herstammte und durch welche Vorsichtsmaßregeln es getrocknet worden war.

Andrerseits wird Ozon, welches man direct mit Wasserdampf beim Siedepunkt in Berührung bringt, augenblicklich zerstört.

Um durch Wirkung elektrischer Funken einen continuirlichen Strom von Ozon zu bekommen, wurde ein Strom von reinem, durch Zersetzung von chloresauem Kali erhaltenem Sauerstoffgase, der zu seiner Reinigung und Trocknung durch Röhren mit Kalihydrat und mit Schwefelsäure geleitet worden war, einer raschen Folge von elektrischen Funken ausgesetzt. Um einen hinreichenden Strom von Elektrizität zu erhalten, wurde eine Elektrirmaschine auf den Boden des Zimmers festgeschraubt, und durch eine Triebseil mit einem ebenfalls auf dem Boden befestigten schweren eisernen Schwungrad von 40 Zoll Durchmesser verbunden. Durch diese Vorrichtung konnte die Maschine unausgesetzt beliebig lange so gedreht werden, daß sie 360 Umdrehungen pro Minute machte. Es war natürlich notwendig

sehr oft ein mit Amalgam überzogenes Reibzeug an die Platte anzulegen; und es waren drei Personen erforderlich, um die ganze Operation auszuführen. Als das Gas fast mit derselben Geschwindigkeit wie in den bereits beschriebenen Versuchen durch den Apparat geleitet wurde, erfolgte ein reichlicher Strom von Ozon, welcher mich in den Stand setzte, seine Eigenschaften sehr genau zu vergleichen mit denen des durch Elektrolyse erhaltenen Ozons.

Im Quecksilberbade erhitzt, wurde das auf diesem Wege bereitete Ozon rasch bei 237° C. zerstört, also bei derselben Temperatur, die das elektrische Ozon zerstörte. In eben der Weise machte der Dampf von siedendem Wasser alle Ozonreaction verschwinden.

Die Wirkung von Wasser und alkalischen Lösungen auf Ozon bei gewöhnlichen Temperaturen ist sehr merkwürdig. Insgemein wird angegeben, Aetzkali absorbire Ozon, aber reines Wasser und Lösungen von Kali, Baryt und Ammoniak haben keine Wirkung. Diese Angabe ist aber keineswegs genau. Reines Wasser absorbirt Ozon nicht, und ein ozonhaltiger Luftstrom kann beliebig lang durch Wasser geleitet werden, ohne in den Eigenschaften desselben eine Aenderung hervor zu bringen. Ich habe auch Ozon mehrere Tage lang in einer verstöpselten Flasche, worin etwas destillirtes Wasser war, aufbewahrt, und dieselbe ab und zu geschüttelt, ohne dafs das Ozon verschwand. Andererseits hat das reine Wasser die Eigenschaft, eine kleine Menge Ozon zu zerstören. Wenn Ozon, sey es durch Elektrolyse des Wassers oder durch Wirkung elektrischer Funken oder durch Phosphor erhalten, stark mit atmosphärischer Luft verdünnt wird, so verschwindet es gänzlich, wenn man es in einer über Wasser umgekehrten Flasche aufzufangen sucht. Folgender Versuch ist genauer. Eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, ein halbes Liter fassend, war mit gleichen Volumen Wasser und atmosphärischer Luft gefüllt und in einem pneumatischen Troge umgekehrt. Das Ozon in einer einzelnen Blase elektrolytischen Sauerstoffs, die durch das Wasser ruhig in die Luftvolum geleitet wurde,

liefs sich leicht entdecken; schüttelte man aber das Wasser lebhaft, wurden selbst vier oder fünf Blasen ihres Ozons beraubt. Dasselbe Gas, mit dem Zweifachen seines Volums an Kalkwasser oder einem Drittel seines Volums an Barytwasser geschüttelt, hörte auch auf, die Ozon-Reaktionen zu zeigen. In gleicher Weise ist auch die Wirkung des ätzenden Kalis beschränkt. Eine starke Lösung von Aetzkali in einem Liebig'schen Apparat raubte einem Liter elektrolytischen Sauerstoffs sein Ozon, und darauf ging das Ozon frei hindurch. Diese sonderbaren und charakteristischen Erscheinungen sind gleich bei Ozon von jeglichem Ursprunge.

Manganhyperoxyd zerstört Ozon, ein interessantes Beispiel von dem, was man gewöhnlich katalytische Wirkung nennt. Das Hyperoxyd nimmt dabei nicht an Gewicht zu, auch wird kein Wasser gebildet. Ozon aus den drei Quellen giebt gleiche Resultate.

Das Ozon, aus welcher Quelle es stammen mag, hat gleichen Geruch. Dasselbe gilt von seinem Vermögen zu zu bleichen, ohne erst eine saure Reaction hervor zu bringen.

Alle Varietäten des Ozons zersetzen das Jodkalium unter Bildung von jodsaurem Kali, und bringen gelöste oxydirbare Stoffe, als schwefelsaures Eisenoxydul, auf eine höhere Oxydationsstufe.

Es hielte nicht schwer diesen Vergleich weiter auszu dehnen, allein ich glaube, er ist schon hinlänglich, um festzustellen, daß die Eigenschaften des Ozons, auf welchem Wege es auch dargestellt seyn mag, absolut identisch sind. Jeder Unterschied, der bei einer oberflächlichen Untersuchung vorkommen mag, wird sich bei fernerer Erforschung als entsprungen aus dem mehr oder weniger verdünnten Zustand des Ozons herausstellen.

Daß durch Wirkung elektrischer Funken auf vollkommen trocknen Sauerstoff Ozon gebildet wird, setzt folgender Versuch außer allen Zweifel. Die gekrümmte Röhre a (Fig. 25 Taf IV) in welche zwei Platindrähte *pp'* hermetisch eingeschmolzen sind, wurde über Quecksilber umge-

kehrt, dann sorgfältig mit reinem Sauerstoff gefüllt, und an einem Ende (b) mit etwas (concentrirter) Schwefelsäure versehen. Das Ganze blieb nun 24 Stunden stehen, wo man den Sauerstoff als vollkommen trocken betrachtete. Nun liefs man eine Zeit lang elektrische Funken zwischen den Drähten überschlagen und brachte dann eine Lösung von Jodkalium in das andere Ende der Röhre. Sogleich färbte sich dieselbe durch Ausscheidung von Jod und die Farbe nahm langsam zu, so wie das Ozon absorbirt wurde.

Ferner kann man durch Ueberschlagen elektrischer Funken bewirken, dafs eine Jodkalium-Lösung allen Sauerstoff in einer engen Röhre absorbirt. Dieser Versuch ist von Fremy und Becquerel beschrieben worden, und ich selbst habe mich wiederholt von seiner Richtigkeit überzeugt. Mit einer Thermometer-Röhre von 2 Zoll Länge kann man allen Sauerstoff innerhalb einer Minute zum Verschwinden bringen. Die Lösung wird vermöge der Zersetzung des Jodkaliums immer roth.

Schon haben wir gesehen, dafs weder Wasserstoff noch Stickstoff Bestandtheile des Ozons seyn können, dasselbe mag nun durch Elektrolyse oder durch Wirkung elektrischer Funken auf Sauerstoff erhalten worden seyn; und ferner: dafs alle vorausgesetzten Spielarten des Ozons in jeder Beziehung einerlei Eigenschaften besitzen.

Alle diese Thatsachen zusammengefafst, ergibt sich klar: dafs bei der Elektrolyse des Wassers keine gasförmige Verbindung von der Zusammensetzung HO_3 gebildet wird, und:

dafs das Ozon, aus welcher Quelle es auch stammen möge, ein und derselbe Körper von einerlei Eigenschaften und gleicher Beschaffenheit ist, kein zusammengesetzter Körper, sondern Sauerstoff in einem anderen oder allotropischen Zustand.

V. *Bemerkungen über das Atomgewicht des Antimons; von Heinrich Rose.*

Die neue Bestimmung des Atomgewichts des Antimons durch Hrn. Schneider ist eine so wichtige Thatsache, welche die Ansichten, die man von der Zusammensetzung mancher Antimon-Verbindungen, namentlich der antimon-sauren Salze aufgestellt hat, so wesentlich verändern muß, daß es mir zweckmäsig erscheint, wenn diese Bestimmung schnell eine Bestätigung finde.

Kurze Zeit nach dem Erscheinen der Arbeit des Hrn. Heffter über die Zusammensetzung der antimon-sauren Salze ¹⁾ veranlaßte ich Hrn. Weber einige Versuche über das Atomgewicht des Antimons anzustellen, in der Absicht, ob vielleicht durch eine richtigere Bestimmung desselben die verwickelten Formeln, die Hr. Heffter nach dem von Berzelius festgestellten Atomgewicht anzunehmen gezwungen war, wesentlich vereinfacht werden könnten.

Da wenige Substanzen ihrer Menge nach mit so großer Genauigkeit zu bestimmen sind, als das Chlor, so bin ich immer der Meinung gewesen, daß das Atomgewicht eines einfachen Körpers am sichersten aus den Chlorverbindungen desselben herzuleiten sey, wenn die Schwierigkeiten bei der Untersuchung derselben nur einigermaßen zu überwinden sind.

Es wurde deshalb auch das feste Chlorantimon, Sb Cl^2 , zur Untersuchung angewandt. Dasselbe wurde zu diesem Zweck mehrmals destillirt, das erste Destillat abgedestillirt, und nur die darauf folgenden in kleinen Gefäßen aufgefangen, um zur Analyse ihrem Gewichte nach bestimmt werden zu können.

Die Untersuchung des Chlorantimons hat aber Schwierigkeiten, da es durch Wasser zersetzt wird. Man kann zwar die Zersetzung durch Hinzufügung von Weinstein-

1) Pogg. Ann. Bd. 86, S. 418.

säure vermeiden; ich hielt es indessen zuerst für zweckmässig, diese Säure nicht anzuwenden, um zu sehen, ob auch ohne sie ein gutes Resultat erhalten werden könne.

Es wurden deshalb 3,050 Grm. Chlorantimon durch eine sehr grosse Menge von Wasser zersetzt, und durch die milchichte Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis in dem erzeugten Schwefelantimon keine weisse Einmischung zu bemerken war. Es dauerte dies lange, und es war ein Durchleiten des Gases von mehreren Tagen erforderlich.

Darauf wurde das Schwefelantimon mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es war indessen nicht möglich, das Schwefelmetall von allem anhängenden Chlor zu befreien, auch als das Auswaschen sehr lange Zeit fortgesetzt wurde. Als endlich mit dem Aussüfzen aufgehört wurde, wurden die filtrirten Lösungen mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd versetzt, darauf nach sehr gelindem Erwärmen die kleinen Mengen des gefällten Schwefels getrennt und das Chlor als Chlorsilber abgeschieden. Es wurden 5,638 Grm. davon erhalten. Bestimmt man die Menge des Antimons aus dem Verlust, so erhält man im Hundert:

Antimon	54,30
Chlor	45,70
	<hr/> 100,00

und das Gewicht eines Doppelatoms des Antimons wird dadurch 1580,09.

Das Resultat konnte aber kein richtiges seyn, da in dem Schwefelantimon noch Chlorantimon enthalten war. Da ich mich nun schon früher überzeugt hatte, dass bei einem Zusatz von Weinsteinsäure das Schwefelantimon aus dem Chlorantimon chlofrei erhalten werden kann ¹⁾, so wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass 2,162 Grm. Chlorantimon in Weinsteinsäure haltigem Wasser gelöst, und die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wurde. Aus der filtrirten Lösung wurde nach Behandlung mit schwefelsaurem Eisenoxyd vermittelst salpetersauren

1) Pogg. Ann. Bd. 28, S. 481.

Silberoxyds 4,097 Grm. Chlorsilber erhalten. Hiernach wird die Zusammensetzung des Chlorantimons im Hundert:

Antimon	53,15
Chlor	46,85
	<hr/> 100,00.

Nach dem Resultat dieses Versuches ist das Gewicht eines Doppelatoms des Antimons 1508,666, was nahe mit der Zahl übereinstimmt, welche Hr. Schneider aus seinen Versuchen gefolgert hat, nämlich mit 1504, während Berzelius die Zahl 1612,9 dafür angenommen hat ¹⁾.

Ich habe dieses Resultat nur mitgetheilt, weil die Zahl, welche Schneider auf einem andern Wege gefunden und festgestellt hat, durch dasselbe bestätigt wird, aber keines-

- 1) Schon vor 31 Jahren hatte ich eine Untersuchung des Chlorantimons angestellt (Pogg. Ann. Bd. 3, S. 443), bei welcher ich zuerst Weinsäure anwandte, um dasselbe auflösen zu können. Obgleich bei dieser Analyse nicht alle die Vorsichtsmaassregeln angewandt wurden, welche der jetzige Standpunkt der analytischen Chemie erfordert, so erhielt ich doch schon damals ein der Wahrheit sich sehr näherndes Resultat, nämlich die Zusammensetzung im Hundert von 53,27 Antimon und von 46,73 Chlor. Legt man aber das jetzt angenommene Atomgewicht des Chlors zum Grunde, und berechnet nach diesem die Menge desselben aus dem erhaltenen Chlorsilber, so verändert sich dieses Verhältniß in

53,22 Antimon
46,78 Chlor
<hr/> 100,00,

welches ein Gewicht für ein Doppelatom des Antimons von 1512,91 ergibt.

Völlig übereinstimmend aber mit der Zahl, welche die oben angeführte Analyse des festen Chlorantimons ergeben hat, ist das Resultat einer Untersuchung des höchsten flüssigen Chlorantimons (SbCl^3), welche ich zugleich mit der so eben angeführten bekannt machte. Nach dieser war dasselbe im Hundert aus 59,44 Chlor und 40,56 Antimon zusammengesetzt. Berichtigt man die Menge des Chlors aus dem gefundenen Chlorsilber nach den jetzt angenommenen Atomgewichten, so erhält man folgendes Verhältniß:

Antimon	40,50
Chlor	59,50
	<hr/> 100,00.

Hieraus ergibt sich ein Gewicht für das Doppelatom des Antimons von 1508,6.

wegs, um der wichtigen, sehr sorgfältig und fleißig ausgeführten Untersuchung des Hrn. Schneider die Priorität zu entziehen. Denn es ist gewiß ein großer Unterschied, ob Jemand beiläufig eine einzelne Untersuchung anstellt, um die Richtigkeit eines Resultats zu prüfen, oder ob er durch eine Reihe planmäßig ausgeführter Untersuchungen, wie es in der schätzbaren Schneider'schen Arbeit geschehen ist, für die Wissenschaft entschieden nützliche und feste Resultate gewinnt.

*VI. Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf
ameisensaure Baryterde, essigsames und benzoësaures
Natron; von W. Heintz.*

Gerhardt ¹⁾ war es nicht gelungen, mit Hülfe des Benzoylchlorids aus wasserfreiem ameisen-sauren Natron benzoësaure Ameisensäure oder wasserfreie Ameisensäure darzustellen. Zwar bemerkte er bei Einwirkung dieser Stoffe auf einander eine geringe Wärmeentwicklung, allein bei gelinder Erwärmung von Außen entwickelte sich aus der Mischung Kohlenoxydgas in reichlicher Menge und Nadeln von Benzoësäurehydrat sublimirten an den Hals des Gefäßes. Es sammelte sich dabei keine Flüssigkeit in der Vorlage an, und der Rückstand in der Retorte bestand aus Benzoësäurehydrat und Chlornatrium.

In der Meinung, die Gewinnung wasserfreier Ameisensäure könnte Gerhardt deshalb mißlungen seyn, weil er zuerst die Verbindung der wasserfreien Ameisensäure mit Benzoësäure erzeugt und daraus durch Destillation die Ameisensäure zu isoliren gesucht hatte, wobei möglicher Weise die Verwandtschaft der Benzoësäure zum Wasser die Zersetzung der Ameisensäure bedingt haben könnte,

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 87, S. 157.

suchte ich diese Substanz durch Einwirkung von Chlorschwefel (ClS) auf ameisensaure Baryterde darzustellen, wobei, wie ich meinte, nur Chlornatrium, schwefelsaures Natron, Schwefel und wasserfreie Ameisensäure entstehen würde.

Bei einem Vorversuch mit ameisensaurem Bleioxyd, das mit Chlorschwefel übergossen wurde, zeigte sich, daß sich die Mischung sehr stark erwärmte. Es bildete sich unter Abscheidung von Schwefel, Chlorblei und schwefelaaures Bleioxyd. Um diese Erwärmung zu vermeiden, brachte ich deshalb in einen trocknen Kolben vollständig trockne ameisensaure Baryterde und schob durch den Hals desselben ein Röhrchen ein, welches auf je vier Aequivalente jenes Salzes beinahe drei Aequivalente Chlorschwefel (ClS) enthielt. Der Kolben wurde mit einer aufgeschliffenen Glasplatte bedeckt und mit Kautschuck verbunden. Meine Absicht war, den Chlorschwefel langsam verdunsten und von dem ameisensauren Baryt in der Kälte absorbiren zu lassen. Es zeigte sich jedoch bald, daß eine reichliche Entwicklung von Gas begann, das den Kautschuckverband aufblähte und sich zwischen ihm und der Glaswand einen Weg bahnte.

Nachdem die ganze Menge des Chlorschwefels aus dem Gläschen verschwunden war, entfernte ich dieses aus dem Kolben, mischte die Masse innerhalb desselben mit Hülfe eines Glasstabes vielfach durch und liefs die Mischung noch einige Tage stehen. Darauf erhitzte ich sie im Oelbade auf 130 bis 150° C. und fing ein flüssiges, farbloses, stark saures Destillat in der Vorlage auf, welches, um es von etwa beigemengtem Chlorschwefel oder anderen sauren Verunreinigungen zu befreien über trockenem ameisensaurem Baryt rectificirt wurde. So gereinigt besaß es die eben angegebenen Eigenschaften und erstarrte bei 0° C. zu einem schön krystallisirten festen Körper. Diese Substanz war nichts anderes als reines Ameisensäurehydrat, wie ihre Eigenschaften und die Elementaranalyse nachwiesen. Letztere hat Folgendes ergeben:

0,3202 Grm. der Flüssigkeit lieferten 0,3032 Grm. Kohlensäure und 0,1250 Grm. Wasser, entsprechend

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	25,82	26,09	2 C.
Wasserstoff	4,34	7,35	2 H.
Sauerstoff	69,84	69,56	4 O.
	100.	100.	

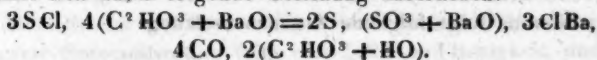
Um die Natur des Gases zu ermitteln, welches sich bei der Einwirkung des Chlorschwefels auf ameisen-saure Baryterde bildet, wurde ein neuer Versuch angestellt, wobei jedoch der ameisen-saure Baryt mit dem Chlorschwefel gemischt und der Kolben mit einem unter Quecksilber mündenden Gasleitungsrohr versehen wurde. Hierbei schien anfänglich gar keine Einwirkung statt zu finden. Erst nach einiger Zeit begann eine langsame Gasentwicklung, die sich jedoch allmählich immer mehr beschleunigte, so daß eine reichliche Menge Gas in kurzer Zeit aufgefangen werden konnte. Das zuletzt aufgefangene Gas, das also frei von Luft seyn mußte, wurde eudiometrisch analysirt, nachdem es vom Dampf des Ameisensäurehydrats durch Kalihydrat befreit worden war. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen sind folgende:

		corrigirt für 0° C u. 0,760 M. Barom. st.
Volum des Gases . . .	27,44 CC. bei 4°, 1 C. u. 0,7635 M. trocken	27,16
Volum des Gases nach Behandlung mit Kalihydrat	23,00 CC. bei 4°, 7 C. u. 0,7616 M. trocken	22,66
Volum d. im Rohr rück- ständigen Gases . . .	2,03 CC. bei 8° C. u. 0,5592 M. trocken	1,45
Volum des Sauerstoffs . .	37,52 CC. bei 5° C. u. 0,758 M. feucht	36,43
Nach der Verpuffung . .	48,76 CC. bei 6°, 8 C. u. 0,7579 M. feucht	46,98
Nach Absorption der Kohlensäure	27,47 CC. bei 9°, 6 C. u. 0,7456 M. trocken	26,03

Hiernach wurden 21,21 Kubikcent. Gas verbrannt und verbrauchten 10,40 Kubikcent. Sauerstoffgas, während sich 20,95 Kubikcent. Kohlensäure bildeten, die 20,95 Kubikcent. Sauerstoff enthalten. In dem Gase mußte also sein halbes

Volum Sauerstoff enthalten seyn, es bildete sein eigenes Volum Kohlensäure, es war also reines Kohlenoxydgas.

In dem Rückstand in der Retorte fand sich Chlorbaryum, das sich in Wasser löste und der unlösliche Rückstand bestand aus einem Gemisch von Schwefel und schwefelsäurem Baryt. Die hiernach bei Einwirkung von Chlorschwefel auf ameisensauren Baryt geschehende Zersetzung läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die Zersetzung der Ameisensäure ist hier ganz analog der, welche Gerhardts beobachtet hat. Sie unterscheidet sich nur dadurch, daß, während sich bei seinem Versuch Benzoësäurehydrat neben Kohlenoxydgas erzeugte, bei meinem Versuch die Bildung dieses Gases von der Entstehung des Ameisensäurehydrats begleitet war.

Die reichliche Bildung von Ameisensäurehydrat bei diesem Versuch brachte mich auf den Gedanken, den Chlorschwefel zu benutzen, um diese Substanz in reinem Zustande darzustellen. Um aber die Bildung von Kohlenoxydgas zu vermeiden, wendete ich bei diesem Versuch nicht ein wasserfreies ameisensaures Salz an, sondern ein wasserhaltiges. Ich entwässerte ameisensaures Natron vollkommen, pülverte es fein und mischte 80 Theile davon innig mit 10 Theilen Wasser. So wurde es sofort in einen Kolben gebracht, in welchen ein Röhrchen eingeschoben wurde, in dem sich 45 Theile Chlorschwefel befanden. Der Kolben wurde durch eine Glasplatte und durch Kautschuckverband verschlossen und darauf der Chlorschwefel tropfenweise unter steter Abkühlung zu dem Salz hinzuließen gelassen. Nach beendetem Uebergießen wurde der Kolben geöffnet, sein Inhalt durch einen gekrümmten Glasstab aufs innigste gemengt und verschlossen einige Tage sich selbst überlassen. Nachdem ich ihn mittelst eines Korks mit einem gebogenen Gasleitungsrohr versehen hatte, senkte ich ihn in ein Oelbad, welches allmählich bis 130° C. erhitzt wurde. In der Vorlage sammelte sich eine reichliche

Quantität Ameisensäurehydrat an, welches ich nur noch einmal über einer kleinen Quantität trocknen ameisen-sauren Bleioxyds destillirte. Die Analysen desselben lehrten, daß es reines Hydrat war. Sie lieferten folgende Zahlen:

I. 0,4333 Grm. der Säure lieferten 0,4097 Grm. Kohlensäure und 0,1732 Grm. Wasser.

II. 0,410 Grm. gaben 0,3897 Grm. Kohlensäure und 0,1635 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	25,79	25,92	26,09	2 C
Wasserstoff	4,44	4,43	4,35	2 H
Sauerstoff	69,77	69,65	69,56	4 O
	100.	100.	100.	

Die Methode, welche Melsens ¹⁾ zur Darstellung des Hydrats der Essigsäure aus saurem essigsaurem Kali angewendet hat, kann nicht zur Darstellung des Ameisensäurehydrats dienen, denn ein saures ameisen-saures Natron oder Kali darzustellen gelingt nicht. Ich dampfte eine Lösung von ameisen-saurem Natron in wenig verdünnter Ameisensäure langsam, zuletzt neben Schwefelsäure ein. Das zurückbleibende Salz war aber neutrales ameisen-saures Natron. Denn ich erhielt aus 0,670 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes 0,5199 Grm. kohlen-saures Natron, d. h. 77,60 Proc. Nach der Rechnung müssen 100 Theile des trocknen neutralen ameisen-sauren Natrons 78,01 Theile kohlen-saures Natron geben. Als ich eine Lösung von ameisen-saurem Kali mit Ameisensäure vermischte, und die Lösung bei gelinder Wärme verdunstete, indem ich Sorge trug, die etwa verflüchtete Säure zuletzt durch sehr concentrirte Ameisensäure zu ersetzen, blieb ein Rückstand der bei 140° C. getrocknet wurde. Selbst bei so hoher Temperatur gelang es nicht, dieß Salz fest zu erhalten. 0,5175 Grm. dieses noch wasserhaltigen Salzes lieferten beim Erhitzen ohne Entwicklung saurer Dämpfe 0,3978 Grm. kohlen-sauren Kalis, entsprechend 76,87 Proc. Ein

1) Journ. f. pract. Chem. Bd. 33, S. 420. *

saures ameisensaures Kali durfte nur 53,11 Proc. kohlen-saures Kali geben.

Anders sind die Erscheinungen, wenn man Chlorschwefel anstatt auf ameisensaure Salze auf wasserfreie essigsäure Salze einwirken läßt. Bei einigen vorläufigen Versuchen fand ich, daß ersterer das wasserfreie essigsäure Natron unter Erwärmung zersetzt. Wendet man einen Ueberschufs von Chlorschwefel an, so destillirt beim Erhitzen der Mischung zuerst dieser ab, dann folgt eine farblose Flüssigkeit, und im Rückstande findet man nichts als Chlornatrium und schwefelsaures Natron nebst etwas Schwefel. Anfänglich glaubte ich jedoch in diesem Rückstande noch einen besonderen Körper aufgefunden zu haben, der sich aber als bloßer Schwefel erwies. Wäscht man denselben anhaltend mit Wasser, so bleibt der Schwefel etwas grau gefärbt zurück. Kocht man diesen mit einer großen Menge Alkohol, so sieht man aus der filtrirten Flüssigkeit zweierlei Krystalle anschieseln. Die einen sind sehr klein und weisen sich unter dem Mikroskop als Rhombenoctäeder aus. Sie bestehen aus Schwefel in der Form krystallisirt, in der er aus dem Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln zu krystallisiren pflegt. Die anderen sind lange, sehr zarte flach gedrückte Nadeln, die ich bis zur Länge von einem Zoll gesehen habe. Diese hielt ich für eine neue Substanz, konnte aber darin beim Erhitzen keinen Kohlenstoff entdecken. Sie schienen aus reinem Schwefel zu bestehen. Um zu versuchen, ob der Schwefel in dieser Form aus Alkohol krystallisiren könne, kochte ich Schwefelblumen, ferner den präcipirten Schwefel mit Alkohol, sah aber beim Erkalten nur Rhombenoctäeder sich bilden. Als ich jedoch frisch aus Schwefelkalium präcipitirten Schwefel mit Alkohol kochte, entstanden beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit genau dieselben Krystalle, welche ich früher beobachtet hatte. Ich habe nirgends eine Angabe darüber finden können, woraus hervorginge, daß diese Eigenschaft des Schwefels aus Alkohol in zwei Formen zu krystallisi-

ren bekannt wäre. Diese Beobachtung scheint mir nicht uninteressant, da sie ausweist, daß der Schwefel auch in seiner alkoholischen Lösung seine allotropischen Zustände wenigstens theilweise erhält. Ich hoffe in Kurzem ausführlichere Versuche über diesen Gegenstand anzustellen.

Um nun die Flüssigkeit zu untersuchen, welche bei Einwirkung des Chlorschwefels auf wasserfreies essigsaures Natron entsteht, setzte ich zu 37 Grm. dieses Salzes, welches vorher höchst fein gepulvert und in einen trocknen Kolben geschüttet worden war, so viel Chlorschwefel, daß eine dickbreiige Masse entstand. Bei dieser Operation wurde der Zutritt der Luft möglichst abgehalten, um die Bildung des Hydrats der Essigsäure zu verhindern. Nachdem die Mischung vierundzwanzig Stunden gestanden hatte, wurde der bis dahin mit Kautschuck verbundene Kolben geöffnet, und mit einem trocknen Gasleitungsrohr durch einen vorher sorgfältig getrockneten Kork verbunden. Die Oeffnung des Rohrs wurde in eine trockene Vorlage eingeführt und durch Kautschuk an der Mündung letzterer befestigt. Den Kolben senkte ich nun in ein Oelbad, das ich allmählich bis 160° C. erhitze. Durch die Destillation erhielt ich 35 Grm. einer Flüssigkeit, welche hell röthlich gelb erschien. Sie enthielt noch Chlorschwefel und zwar nun die Verbindung, welche aus zwei Atomen Schwefel und einem Atom Chlor besteht. Ich brachte sie in ein Kölbchen, kühlte sie durch Eis ab, und mischte sie nun mit einem Ueberschuß von wasserfreiem essigsaurem Natron. Nachdem die Mischung einige Stunden gestanden hatte, wurde sie im Oelbade bei einer Temperatur von 160° C. destillirt. Anfänglich ging bei niedriger Temperatur eine gelbliche Flüssigkeit über, nachher folgte eine farblose, welche bei weit höherer Temperatur destillirte. Deshalb unterwarf ich das Destillat der fractionirten Destillation, nachdem ich noch etwas trocknes essigsaures Natron dazu gemischt hatte, um etwaige Reste von Chlorschwefel zu entfernen. Es wurden drei Portionen aufgefangen.

Das so gewonnene erste leicht flüssige Destillat wurde mit Wasser gemischt. Unter demselben sammelten sich neben einander eine farblose und eine gelbliche Flüssigkeit an. Durch Schütteln verschwand erstere verdünnte Essigsäure bildend, letztere löste sich dagegen nicht im Wasser. Es blieb jedoch nur etwa ein Tropfen Flüssigkeit übrig. Diese Substanz konnte ich daher nicht weiter untersuchen. Doch hoffte ich bei ferneren Versuchen mehr davon zu gewinnen. Chloracetyl konnte sie nicht seyn, denn dieses wird nach Gerhardt ¹⁾ durch Wasser in Essigsäure und in Chlorwasserstoffsäure verwandelt, während ich die kleine Quantität der gewonnenen Substanz nun schon 4 Monate unter Wasser aufbewahre.

Das zweite, farblose, schwerer flüchtige Destillat war eine Flüssigkeit, die in Wasser untersank, anfänglich ohne sich damit zu vermischen. Bald aber, namentlich beim Schütteln löste sie sich auf, und in der Mischung fand sich nun Essigsäure. Offenbar hatte sich wasserfreie Essigsäure gebildet. Die Analyse wies jedoch aus, daß die Substanz nicht ganz rein war.

0,2990 Grm. derselben lieferten 0,5036 Grm. Kohlensäure und 0,1626 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	45,94	47,06	4 C
Wasserstoff	6,04	5,88	3 H
Sauerstoff	48,02	47,06	3 O
	100.	100.	

Ich vernuthete, die Säure möchte noch etwas Essigsäurehydrat enthalten, denn eine Mischung von 7 Atomen wasserfreier Essigsäure mit 1 Atom Essigsäurehydrat besteht aus

Kohlenstoff	46,04	32 C
Wasserstoff	6,00	25 H
Sauerstoff	47,96	25 O
	100.	

Deshalb wendete ich bei einem zweiten Versuche alle

1) Annalen der Chem. und Pharm., Bd. 87, S. 70.

Sorgfalt an, um alles Wasser aus dem essigsäuren Natron auszutreiben, und den Zutritt der Luft zu vermeiden. In einen Kolben brachte ich 32 Grm. Chlorschwefel und schüttelte allmählich 75 Grm. d. h. einen Ueberschufs von wasserfreiem essigsäuren Natron so ein, daß die Mischung erst in drei Tagen vollendet war. Nachdem die Einwirkung beendet war, destillirte ich im Oelbade drei Portionen ab.

Die erste Portion, die vielleicht nach Chlorschwefel oder Chloräcetyl enthalten konnte, wurde nach Zusatz von wasserfreiem essigsäuren Natron nochmals destillirt.

Die ersten Tropfen des Destillats waren wieder gelb gefärbt. Sie schieden sich durch Zusatz von Wasser in zwei ölige Flüssigkeiten, eine gelbe und eine farblose, von dem letztere bald sich in Wasser löste, erstere aber unverändert blieb. Die Menge dieser Substanz war aber noch geringer als bei dem ersten Versuche. Die nach diesen ersten Tropfen übergegangene farblose Flüssigkeit verhielt sich wie wasserfreie Essigsäure. Allein da ich sie nicht für rein hielt, so habe ich sie nicht analysirt.

Die zweite Portion mischte sich nach anhaltendem Schütteln vollkommen mit Wasser. Die Mischung färbte sich aber durch essigsäures Bleioxyd braun, und durch Kochen bildete sich sogar ein ganz merklicher schwarzer Niederschlag, den ich für Schwefelblei hielt. Um die Flüssigkeit auf einen Schwefel- und Chlorgehalt zu untersuchen, mischte ich sie, nachdem sie in Wasser gelöst war, mit reinem Kalkhydrat. Dadurch verschwand ihr Geruch vollkommen. Die Lösung dampfte ich ein und den Rückstand glühte ich. Hierbei beobachtete ich den Geruch nach Aceton. Die geglühte Masse löste ich in verdünnter Schwefelsäure, das sich dabei entwickelnde Gas liefs ich über ein mit Bleizuckerlösung gefeuchtetes Papier strömen, welches jedoch dadurch nicht gebräunt wurde. In der Lösung konnte weder Chlor noch Schwefelsäure nachgewiesen werden. War daher überhaupt eine schwefelhaltige Substanz in der Flüssigkeit, so mußte ihre Menge doch sehr klein seyn. Ein anderer Versuch lehrte jedoch, daß die Beimischung anderer Natur

seyn mußte. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit schlug nämlich aus Quecksilberchloridlösung Quecksilberchlorür weiß und aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd metallisches Silber schwarz nieder. Um sie daher von dieser Substanz zu befreien, destillirte ich sie nach Zusatz von vorher durch Hitze vom Wasser befreiten Quecksilberoxyd. Dadurch bildete sich ein weißes Salz, während eine nun nicht mehr Silberlösung verändernde Flüssigkeit abdestillirte. Allein die Analyse lehrte, daß das Destillat auch nicht reine wasserfreie Essigsäure war. Durch die Analyse erhielt ich nämlich folgende Zahlen:

0,2276 Grm. der Substanz lieferten 0,3773 Grm. Kohlensäure und 0,1253 Grm. Wasser. Demnach bestand sie aus

	Gefunden.	Berechnet.		Berechnet	
Kohlenstoff	45,21	47,06	4C	45,45	20C
Wasserstoff	6,12	5,88	3H	6,06	16H
Sauerstoff	48,67	47,06	3O	48,49	16O
	100.	100.		100.	

Danach könnte diese Substanz als ein Gemisch von vier Atomen wasserfreier Essigsäure mit einem Atom Essigsäurehydrat betrachtet werden.

Die letzte Portion endlich, welche unmittelbar bei der Destillation des Gemischs von Chlorschwefel mit essigsau-rem Natron gewonnen war, zeigte dieselben Reactionen und wohl noch etwas stärker, als die zweite Portion. Ich unterwarf sie sofort der Analyse, um zu sehen, welchen Einfluß die beigemengte Substanz auf die Zusammensetzung der offenbar sie wesentlich ausmachenden wasserfreien Essigsäure ausüben möchte. Wie ich weiter unten zeigen werde, muß sie Schwefel enthalten haben. Die Verbrennung geschah mit Hülfe einer Mischung von Kupferoxyd und Bleioxyd.

0,2801 Grm. der Flüssigkeit lieferten 0,4532 Grm. Kohlensäure und 0,1294 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	44,13
Wasserstoff	5,13
Sauerstoff	} 50,74
Schwefel	
	100.

In dieser Substanz ist also der Kohlenstoffgehalt nicht allein, sondern auch der Wasserstoffgehalt wesentlich vermindert, während letzterer gröfser hätte seyn müssen, als die Formel der wasserfreien Essigsäure verlangt, wenn dieselbe ein Gemisch dieser Substanz mit dem Hydrat der Essigsäure gewesen wäre.

Wurde diese Flüssigkeit mit Wasser gemischt, so trübte sie sich allmählich. Die Mischung roch nach Schwefelwasserstoff und bräunte darüber gehaltenes, mit Bleizuckerlösung getränktes Papier. Sie enthielt also Schwefel, wahrscheinlich in Form von Schwefelacetyl. Hierdurch erklärt sich denn auch die Zusammensetzung derselben hinreichend.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen hatte ich das wasserfreie essigsaure Natron in den Chlorschwefel geschüttet. Die Folgenden wurden so ausgeführt, dafs umgekehrt der Chlorschwefel allmählich zu dem überschüssigen essigsauren Natron gebracht wurde. Ich hoffte dadurch die Bildung der die wasserfreie Essigsäure verunreinigenden Nebenproducte zu verhindern.

Bei dem ersten dieser Versuche brachte ich den Chlorschwefel in eine Retorte und das wasserfreie essigsaure Natron, welches in starkem Ueberschufs angewendet wurde in eine Vorlage. Dann wurden beide luftdicht mit einander verbunden, und der so zusammengesetzte Destillationsapparat so aufgestellt, dafs der Hals der Retorte nach der Vorlage hin etwas anstieg. Dann wurde der Chlorschwefel schwach erhitzt, so dafs nur die Dämpfe desselben mit dem Salze in Berührung kamen. Als der Chlorschwefel vollständig übergegangen war, wurde die Vorlage fest mit Kautschuck verbunden, 24 Stunden stehen gelassen, dann mit einem trocknen ein Gasleitungsrohr tragenden Kork verstopft und die Masse im Oelbade bei 140 bis 145° C. der

Destillation unterworfen. Die ersten Tropfen des Destillats waren vollkommen farblos, und mischten sich mit Wasser, ohne einen darin nicht löslichen Rückstand zu lassen. Dadurch, daß das essigsäure Salz stets im Ueberschuß vorhanden war, läßt sich also die Bildung des leichter flüchtigen im Wasser nicht löslichen Productes vermeiden. Allein die mit Wasser gemischte Flüssigkeit fällte aus Quecksilberchloridlösung Quecksilberchlorür. Ebenso verhielt sich die zweite, größte Portion des Destillats. Das letzte Destillat wurde nach seiner Mischung mit Wasser allmählich trübe. Die Mischung roch nach Schwefelwasserstoff, bräunte darüber gehaltenes, mit Bleizucker getränktes Papier und wurde von salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde durch Kochen mit Salpetersäure nicht wieder aufgelöst. Einen ähnlichen Niederschlag gab das mittlere Destillat. Beide enthielten daher noch Chlor. Um diefs zu entfernen, wurde die Flüssigkeit mit trockenem essigsäuren Natron gemischt, längere Zeit sich selbst überlassen und dann nochmals destillirt. Jetzt erzeugte salpetersaures Silberoxyd nur eine Spur einer bräunlichen Trübung, welche in Salpetersäure vollkommen auflöslich war.

Bei der Analyse zeigte sich, daß diese Substanz weit reinere wasserfreie Essigsäure war, als die früher gewonnenen. Doch war sie auch nicht ganz rein.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:
0,3817 Grm. lieferten 0,6471 Grm. Kohlensäure und 0,2073 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	46,24	47,06	4 C
Wasserstoff	6,04	5,88	3 H
Sauerstoff	47,72	47,06	3 O
	100.	100.	

Die gefundene Zahlen sprechen für die Annahme, daß die analysirte Flüssigkeit ein Gemisch von 9 Atomen wasserfreier Essigsäure mit einem Atom Essigsäurehydrat war.

Hiernach würden nur 1,7 Proc. Hydratwasser darin enthalten gewesen seyn.

Da dieser Versuch offenbar eine reinere Säure geliefert hatte, als die früheren, so hoffte ich dadurch noch zu besseren Resultaten zu gelangen, daß ich den Dampf des Chlorschwefels noch langsamer zu dem wasserfreien essigsauren Natron treten liefs. Zu dem Ende entwässerte ich essigsaures Natron vollkommen durch Schmelzen, pulverte die noch heiße Masse möglichst schnell und brachte sie in einen vollkommen trocknen Kolben. Darauf schob ich in den Kolben ein Röhrchen ein, welches so viel Chlorschwefel enthielt, daß nur etwa die Hälfte des essigsauren Natrons dadurch zersetzt werden konnte. Der Kolben wurde mit einer kleinen Glasplatte bedeckt und mit Kautschuck möglichst fest verbunden. So liefs ich ihn so lange stehen, bis der Chlorschwefel fast vollkommen aus dem Röhrchen verschwunden war. Nun entfernte ich das Röhrchen, mischte den Inhalt des Kolbens durch einen gebogenen Glasstab aufs Innigste und liefs die Mischung im wieder sorgfältig verbundenen Kolben nochmals 24 Stunden stehen. Darauf wurde der Inhalt des Kolbens wie früher bei 140 bis 150° C. der Destillation unterworfen. Das gewonnene von Anfang an farblose Destillat wurde nochmals mit etwas vollkommen trockenem essigsaurem Natron gemischt und nochmals destillirt, und zwar so, daß drei verschiedene Portionen nach einander aufgefangen wurden. Das erste Destillat mischte sich mit Wasser, ohne einen schweren öartigen Körper ungelöst zu lassen, gab aber auf Zusatz von Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag, eine Eigenschaft, die die beiden anderen Portionen auch besaßen. Als ich zu der Mischung einer Probe des letzten Destillats mit wenig Wasser, die zuerst durch Erhitzen vollständig erzielt wurde, Ammoniak setzte, so trübte sie sich weiß, allein in der Hitze verschwand der Niederschlag wieder, indem die Flüssigkeit sich gelb färbte. Diese Flüssigkeit gab mit essigsaurem Bleioxyd einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei.

Um diesen schwefelhaltigen Stoff zu entfernen, destillirte ich die Flüssigkeit mit gut getrocknetem essigsäuren Quecksilberoxydul bei einer 150° C. nicht überschreitenden Temperatur. Eine Probe des mit Wasser gemischten Destillats wurde nun durch Ammoniak nicht mehr getrübt oder gelb gefärbt und auch nicht durch essigsäures Bleioxyd schwarz gefällt. Dagegen reducirte es noch immer Quecksilberchlorid. Namentlich besaßen die zuerst übergehenden Tropfen diese Eigenschaft. Deshalb rectificirte ich die Flüssigkeit noch einmal, indem ich Sorge trug, das erste Drittel des Destillats zu entfernen. Jetzt gab eine mit Wasser verdünnte Probe des erhitzten Destillats auch mit Quecksilberchlorid nicht augenblicklich eine Trübung. Nur nach längerer Zeit oder beim Erhitzen sogleich bildete sich eine nur sehr geringe Menge einer trübenden weissen Substanz.

Bei der Analyse dieser Flüssigkeit erhielt ich folgende Zahlen:

0,4027 Grm. Substanz lieferten 0,6785 Grm. Kohlensäure und 0,2182 Grm. Wasser.

Demnach bestand die Substanz aus:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	45,95	47,06
Wasserstoff	6,02	5,88
Sauerstoff	48,03	47,06
	100.	100.

Auch diese Substanz muß ein Gemisch von Essigsäurehydrat mit wasserfreier Essigsäure gewesen seyn. Es leidet keinen Zweifel, daß dieser Wassergehalt nur aus der Luft herkommen kann, und zwar bedingt ist durch die vielfachen Operationen, die zur Reinigung der Substanz nothwendig waren. Ich verzichtete daher darauf, den Chlorschwefel zur Darstellung der wasserfreien Essigsäure zu benutzen.

Es ist bekannt, daß durch Erhitzung von essigsäurem Quecksilberoxydul für sich eine Flüssigkeit abdestillirt, die reich an Essigsäure und einen Nebengeruch nach

Katzenharn besitzt. Ich habe versucht, durch Erhitzen dieses Salzes bei möglichst niedriger Temperatur wasserfreie Essigsäure zu erzeugen, jedoch ohne Erfolg. Das Salz zersetzte sich erst bei einer ziemlich hohen Temperatur, die von 250 bis 300° C. stieg, indem es sich grauschwarz färbte. Die dabei erhaltene farblose Flüssigkeit besaß den angegebenen Geruch in hohem Grade, und erstarrte nicht bei 0° C. Bei der Analyse derselben erhielt ich folgende Resultate:

0,2752 Grm. lieferten 0,3742 Grm. Kohlensäure und 0,1507 Grm. Wasser. Diefs entspricht:

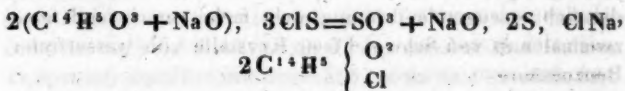
Kohlenstoff	37,10
Wasserstoff	6,09
Sauerstoff	56,81
	<hr/> 100.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die wasserfreie Essigsäure bei ihrer Abscheidung Sauerstoff aus dem Quecksilberoxydul aufgenommen hat. Es muß sich Wasser gebildet haben, aber auch Kohlensäure muß entstanden seyn, denn die Menge des Kohlenstoffs verhält sich zu der des Wasserstoffs fast wie 1:1, während in der wasserfreien Essigsäure dieses Verhältniß = 4:3 ist. Kohlensäurebildung muß jedoch mit Entstehung von Aceton Hand in Hand gehen. In der That fand sich, als die gewonnene Säure mit Kalihydrat schwach übersättigt wurde, daß die Flüssigkeit sehr deutlich nach Aceton roch. Allein dadurch erklärt sich die geschehene Zersetzung nicht, denn eine Flüssigkeit, welche ein Gemisch von Aceton, Essigsäure und Wasser ist, kann nicht mehr Sauerstoff als Wasseraequivalente enthalten. Ich vermuthete, daß sich Ameisensäure gebildet haben möge, allein die mit Kalihydrat neutralisirte Flüssigkeit gab mit Quecksilberchloridlösung nach längerem Kochen nur eine sehr geringe Trübung, wogegen salpetersaures Silberoxyd die mit Ammoniak gesättigte Säure zwar fällte, allein der gebildete Niederschlag blieb vollkommen weiß und löste sich in der Hitze zu einer ganz klaren, nur wenig grau gefärbten Flüssigkeit. Ich muß es daher un-

entschieden lassen, welche an Sauerstoff reichere Verbindung bei der trocknen Destillation des essigsauren Quecksilberoxyduls gebildet wird, es mir vorbehaltend, später auf diesen Gegenstand zurück zu kommen.

Läfst man Chlorschwefel auf vollständig entwässertes benzoësaures Natron einwirken, so ist die Zersetzung eine ganz analoge, wie bei der gleichen Zersetzung des essigsauren Natrons. Es bildet sich schwefelsaures Natron, Chlornatrium, Schwefel scheidet sich ab und es entsteht wasserfreie Benzoësäure.

Um diese Zersetzung zu studiren, brachte ich in einen Kolben 10 Grm. Chlorschwefel und schüttete darauf nach und nach 37 Grm. vollkommen wasserfreien und sehr fein gepulverten benzoësauren Natrons. Beide Körper wurden durch einen gekrümmten Glasstab innig mit einander gemischt, und 24 Stunden in dem sorgfältig durch eine Glasplatte und Kautschuckverband verschlossenen Kölbchen sich selbst überlassen. Der nun geöffnete Kolben verbreitete den intensiven Geruch des Benzoylchlorids. Ich schloß daraus, daß die Zersetzung des benzoësauren Natrons durch Chlorschwefel selbst bei Ueberschuß jenes Salzes nur bis zur Bildung von jenem chlorhaltigen Stoff vorschreite nach der Formel:



War dieser Schluß richtig, so mußte sich nach Gerhardt's¹⁾ Angabe bei einer Temperatur von 130° C. die Masse auflösen bis auf die geringe Menge Schwefel und die gebildeten Salze, welche sich abgeschieden hatten. Es mußte sich dann bei etwas höherer Temperatur Chlornatrium abscheiden und damit gleichzeitig allmählich der Geruch nach Benzoylchlorid verschwinden. In der That beobachtete ich bei höherer Temperatur zuerst eine Verflüssigung der Masse und bei Steigerung derselben über 130° C. trübte sie sich etwas mehr, und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwand

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 87, S. 73. *

endlich ganz, namentlich nach vielfachem Umrühren. Nachdem die Masse erkaltet und erstarrt war, wurde sie in kaltes Wasser gebracht, damit höchst fein gerieben und etwas kohlensaures Natron bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugesetzt. Nachdem die Mischung 24 Stunden gestanden hatte, filtrirte ich das Ungelöste, welches aus Schwefel und wasserfreier Benzoëssäure bestehen mußte, ab, wusch es mit Wasser vollkommen aus, presste es ab und machte es im Wasserbade flüssig. Zu der flüssigen Masse setzte ich soviel Alkohol von der Temperatur von etwa 50° C., daß die wasserfreie Benzoëssäure sich auflöste, und filtrirte die Lösung warm ab. Der Schwefel blieb hiebei ungelöst. Indessen eine kleine Menge desselben löste sich doch auf, und schied sich beim Erkalten in kleinen Krystallchen neben den großen Krystallen der wasserfreien Benzoëssäure aus. Ich trennte deshalb die Flüssigkeit von den Krystallen durch Filtration, und befreite die der wasserfreien Benzoëssäure von denen des Schwefels möglichst durch Schlämmen mit geringen Mengen verdünnten Alkohols, eine Operation, die jedoch auch unterlassen werden kann, da der Schwefel, wie sogleich anzugeben, leicht von der Säure getrennt werden kann. Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit lieferte durch Zusatz von heissem Wasser, bis die sich erzeugende Trübung nicht mehr verschwand noch zweimal nun von Schwefel freie Krystalle von wasserfreier Benzoëssäure.

Die so gewonnene Säure war noch etwas, jedoch nur sehr schwach, gelblich gefärbt, weil das benzoësaure Natron nicht ganz rein gewesen war. Sie konnte ausserdem wenigstens in den zuerst abgeschiedenen Portionen noch etwas Schwefel enthalten. Deshalb schmolz ich sie noch einmal im Wasserbade, goß die Flüssigkeit von den wenigen Schwefelkrystallchen, welche sich zu Boden senkten, klar ab, spülte die Krystallchen mit etwas warmem Alkohol ab, und setzte nun so viel bis 50° C. erwärmten Alkohol hinzu bis die Lösung geschehen war, worauf die Lösung durch Zusatz einer kleinen Menge frisch geglühter

ausgelaugter Knochenkohle entfärbt wurde. Nachdem sie heiß filtrirt worden war, ließ ich sie langsam erkalten, worauf sehr schöne, vollkommen weißse Krystalle der wasserfreien Benzoësäure anschossen. Die davon getrennte Flüssigkeit gab mit Hülfe der schon oben beschriebenen Methode noch mehr dieser schönen Substanz.

Ein zweiter ganz auf dieselbe Weise mit einer etwas größeren Menge benzoësauren Natrons angestellter Versuch führte zu vollkommen denselben Resultaten.

Diese Methode zur Darstellung der wasserfreien Benzoësäure ist sehr bequem und liefert eine reichliche Ausbeute. Der Chlorschwefel dürfte daher das von Gerhardt angewendete Chlorbenzoyl oder das Phosphoroxychlorid verdrängen, welche Körper schwieriger darzustellen sind als der Chlorschwefel. Auch kann man, um den Verlust an Benzoësäure auf ein Minimum zu reduciren, sämtliche Flüssigkeiten, welche bei der Darstellung der wasserfreien Benzoësäure abfallen, vereinigen, mit kaustischem Kali im geringen Ueberschuß kochen, eindampfen und dann durch Salzsäure die Benzoësäure als Hydrat fällen.

Die Eigenschaften der gewonnenen Säure anzugeben, unterlasse ich, da sie vollkommen mit denen übereinstimmen, welche Gerhardt ¹⁾ als die der wasserfreien Benzoësäure angiebt. Auch ich fand, daß sie bei einer hohen Temperatur destillirt werden kann, ohne daß sie sich zersetzt. Nur ein schwacher Geruch der destillirten Säure nach Bittermandelöl beweist, daß sich bei dieser Operation eine kleine Quantität derselben in diese Substanz umwandelt. In der That zeigte sich, daß am Ende der Destillation, als die Retorte etwas stärker erhitzt wurde, sich am Halse derselben ein nicht mehr fest werdender Tropfen, der stark nach Bittermandelöl roch und sicher im Wesentlichen daraus bestand, ansammelte.

Bei der Analyse der wasserfreien Benzoësäure erhielt ich folgende Zahlen:

1) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 87, S. 76.

I. 0,2238 Grm. derselben lieferten 0,6072 Grm. Kohlensäure und 0,0910 Grm. Wasser.

II. 0,2386 Grm. gaben 0,6499 Grm. Kohlensäure und 0,0953 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

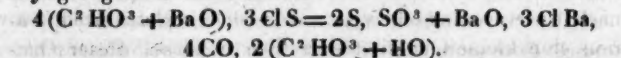
	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	74,00	74,29	74,34	14 C
Wasserstoff	4,52	4,44	4,42	5 H
Sauerstoff	21,48	21,27	21,24	3 C
	100.	100.	100.	

Die Resultate der vorstehenden Untersuchungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen.

1. Der Chlorschwefel (ClS) zerlegt sich mit den wasserfreien Salzen organischer Säuren stets so, daß sich Chlormetall und schwefelsaures Metalloxyd bildet und daß sich Schwefel abscheidet.

2. Dieser Schwefel scheidet sich aus seiner Lösung in vielem kochenden Alkohol theils in Form von Rhomben-octaëdern, theils in langen nadelförmigen Krystallen aus, die sich immer bilden, wenn man frisch aus Schwefelkalium oder Natriumlösung gefällten Schwefel mit Alkohol kocht und die filtrirte Lösung erkalten läßt, während gewöhnlicher gelber Schwefel dadurch nur zur Bildung von Rhomben-octaëdern Anlaß giebt.

3. Die ameisensaure Baryterde liefert durch Einwirkung des Chlorschwefels Ameisensäurehydrat und Kohlenoxydgas gemäß der Formel:



4. Es läßt sich auf diese Zersetzung eine Methode zur Darstellung des Ameisensäurehydrats gründen, die darin besteht, daß man vier Aequivalente eines trocknen ameisensauren Salzes mit vier Aequivalenten Wasser mischt und endlich allmählig drei Aequivalente Chlorschwefel hinzufügt. Durch Destillation der Mischung bei 110 bis 120° C. wird reines Ameisensäurehydrat gewonnen.

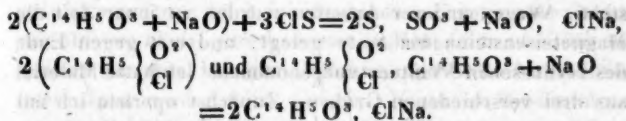
5. Saures ameisensaures Kali oder Natron kann nicht

dargestellt werden. Die Methode, welche Melsens zur Gewinnung des Essigsäurehydrats vorschlägt, kann daher zur Darstellung des Ameisensäurehydrats keine Anwendung finden.

6. Das wasserfreie essigsäure Natron giebt unter der Einwirkung des Chlorschwefels zur Bildung wasserfreier Essigsäure Anlaß, gemäß der Formel $4(\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^2 + \text{NaO}), 3\text{ClS} = \text{ClNa}, \text{SO}^3 + \text{NaO}, 2\text{S}, 4\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^2$. Als Nebenproducte bilden sich jedoch dabei noch andere, namentlich schwefelhaltige Körper, und in dem Falle, wenn man das essigsäure Natron in den Chlorschwefel einschüttet, entsteht außerdem noch eine geringe Menge einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, die leichter flüchtig als Wasser ist, und darin untersinkt.

7. Durch Destillation des essigsäuren Quecksilberoxyduls entsteht eine Mischung von Essigsäurehydrat mit Aceton und einer an Sauerstoff reicheren Substanz, die aber nicht Ameisensäure ist.

8. Läßt man Chlorschwefel auf wasserfreies benzoësaures Natron einwirken, so bildet sich zuerst Benzoylchlorid, das sich beim Erhitzen mit einem Ueberschuß von benzoësaurem Natron bis 150°C. in wasserfreie Benzoëssäure umsetzt, nach den Formeln:



Hierauf wird eine Methode zur Gewinnung dieser schönen Substanz im reinen Zustande gegründet, welcher im Verhältniß zu den von Gerhardt angewendeten Methoden der Vorzug gegeben werden muß, weil die reagirende Substanz, der Chlorschwefel, viel leichter gewonnen werden kann, als die von Gerhardt angewendeten, das Chlorbenzoyl und das Phosphoroxchlorid.

VII. *Ueber den Magnetismus der Eisenerze;*
von C. B. Greifs.

Da im Herzogthum Nassau eine Anzahl Gruben, in welchen Magneteisen in nicht unbeträchtlicher Menge gefördert wird, in Betrieb ist, dabei aber polar-magnetische Stufen zu den großen Seltenheiten gehören¹⁾, so entstand in mir der Wunsch, zu erfahren, ob unsere nassauischen Magneteisensteine sich zum Magnete als weiches Eisen oder als Stahl verhielten. Diefß war für mich die erste Veranlassung zu den hier folgenden Untersuchungen. Schon vor mehreren Jahren hatte ich geglaubt, daß der Mangel der Polarität bei unseren Magneteisen vielleicht von einer anderen quantitativen Zusammensetzung des Eisenoxyduls und des Eisenoxyds herrühren könnte. Ich bat daher damals Hrn. Dr. List (zu jener Zeit Assistent im Laboratorium des Hrn. Geheimen Hofrath Fresenius) eine quantitative Analyse des Minerals vorzunehmen, was derselbe auch mit der größten Bereitwilligkeit übernahm. Das Resultat der Analyse war, daß auch das nassauische Magneteisen genau zu gleichen Theilen aus Eisenoxydul und Eisenoxyd besteht. Wegen anderer Arbeiten wurden zu jener Zeit die Magneteisensteine bei Seite gelegt, und erst gegen Ende des verflossenen Winters vorgenommen. Ich hatte Material aus drei verschiedenen Gruben. Zunächst operirte ich mit

- 1) Wenn Dr. Fridolin Sandberger in seiner »Uebersicht der geologischen Verhältnisse des Herzogthums Nassau« bei dem einzigen Fundort »Grube Katharina bei Odersbach« in Parenthese zusetzt »polar-magnetisch«, so darf dieß nur so verstanden werden, daß bisweilen einmal ein polar-magnetisches Stück daselbst gefunden worden sey. Ich selbst verdanke jetzt der Güte des Hrn. Bergaccessisten Wenkenbach zu Dillenburg ein polar-magnetisches Stück nassauischen Magneteisens, das im Jahre 1854 in der Grube Blenkertshecke bei Nantenbach, also einer anderen Grube, gefördert wurde. Wahrscheinlich hatte es die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, weil es sich durch seine merklich dunklere Farbe im Vergleich zu dem übrigen Gestein derselben Grube auszeichnete.

einer Inductionsspirale und einer Batterie von zwei Bunsen'schen Elementen. Alle die verschiedenen Stücke Magneteisensteine, welche so der Einwirkung des galvanischen Stromes unterworfen wurden, erhielten eine so starke Polarität, daß sie nicht nur eine gewöhnliche, auf einer Spitze schwingende Magnetnadel durch Annäherung eines gleichnamigen Poles ganz herumwarfen, sondern daß sie auch Eisenfeilspähne in nicht unbeträchtlicher Menge anzogen. Andere Stücke strich ich sodann mit zwei einander gegenüberliegenden Stellen an den Polen eines kräftigen, hufeisenförmigen Stahlmagnets. Der Erfolg war derselbe, wie bei der Einwirkung des galvanischen Stromes. Da die erlangte Polarität eine ungeschwächt fortdauernde ist, so ist also die gestellte Frage für den nassauischen Magneteisenstein beantwortet: er verhält sich dem Magnetismus gegenüber wie gehärteter Stahl. Anders dagegen war es bei dem in Octaëdern krystallisirten Magneteisen in Pfäfers in Tyrol, von welchem mir mehrere Octaëder von verschiedener Größe, so wie ein schöner Zwillingsskrystall zu Gebote standen. Keiner dieser Krystalle nahm durch Bestreichen an den Polen eines Stahlmagnets auch nur die geringste Polarität an. Als sie aber in einer Böttger'schen Bandspirale der Einwirkung des galvanischen Stromes ausgesetzt wurden, zög jeder derselben, so lange der Strom geschlossen blieb, eine bedeutende Menge Eisenfeilicht an, welche sie aber bei der Oeffnung der Kette bis auf die letzte Spur wieder fallen ließen. Nach der Herausnahme aus der Spirale zogen auch die Krystalle sofort wieder an allen Stellen beide Magnetpole lebhaft an. Sie verhielten sich demnach ganz wie weiches Eisen, was auch noch eine weitere Bestätigung durch die Thatsache erhielt, daß bei der Annäherung eines kleinen Stückes eines natürlichen Magnets bei ihnen augenblicklich die magnetische Vertheilung eintrat, indem sie an dem genäherten und an dem abgewandten Ende Eisenfeilspähne anzogen, und dieselben bei der Entfernung des natürlichen Magnets wieder fallen ließen. Daß dieses verschiedene Verhalten in der Krystall-

gestalt begründet seyn dürfte, ist mir allerdings sehr wahrscheinlich, aber ich wage es nicht mit Bestimmtheit zu behaupten, da ich noch keine Gelegenheit hatte, Krystalle von anderen Fundorten zu untersuchen. Hierauf wandte ich mich zur Untersuchung des Nickels, des Kobalts und des Platins. Von dem Nickel hatte ich mehrere Würfel, wie sie hier im Lande auf nassem Wege aus dem vorkommenden Nickelerz dargestellt werden, und auch ein Stückchen, das durch Schmelzen gewonnen war; doch dürfte dieses Metall schwerlich als chemisch rein angesehen werden können. Sämmtliche Nickelstückchen verhielten sich wie weiches Eisen; sie wurden im galvanischen Strom stark magnetisch, waren aber bei der Herausnahme durchaus nicht polar, und konnten es ebenso wenig durch Bestreichen an den Polen eines Magnets werden. Anders dagegen war es wieder mit dem Kobalt. Hr. Dr. Casselmann überliefs mir zur Untersuchung chemisch reines Kobalt, das er von Rousseau *frère et comp.* in Paris bezogen hatte, und das bei der vorläufigen Untersuchung lebhaft auf die Magnetnadel einwirkte. Es wurde durch Bestreichen an den Polen eines Magnets, sowohl in der Gestalt als Kobaltblech, als auch in dem porösen Zustande, in welchem es durch Wasserstoffgas reducirt erhalten wird, stark und dauernd polar-magnetisch, und ist demnach dem gehärteten Stahl vergleichbar. Was endlich das Platin betrifft, so stand mir ein kleines Stückchen gediegenes Platin vom Ural aus der Mineraliensammlung des hiesigen Realgymnasiums zu Gebote. Es wirkte unzweideutig auf die gewöhnliche Magnetnadel ein, und bei näherer Untersuchung fand sich sogar eine Stelle, welche den Südpol der Nadel abstiefs. Die gegenüberliegende Stelle zog den Südpol im Vergleich zu den übrigen Stellen stark an, schien aber auf den Nordpol keine Einwirkung zu haben. Da diefs offenbar nur Folge davon seyn konnte, das der Nordpol viel schwächer ausgebildet war, so wurde diese Stelle an der astatischen Doppelnadel untersucht, wo sich auch sofort ihre Nordpolarität augenfällig zeigte. Das Stückchen war also

ein natürlicher Magnet. Das Volumen desselben betrug ungefähr $\frac{1}{4}$ Cubikcentimeter, wie dadurch ermittelt wurde, daß ich es in einen in Cubikcentimeter eingetheilten und bis zu einem bestimmten Theilstrich mit Wasser gefüllten Cylinder brachte.

Während ich eben mit Constatirung der berichteten Thatsachen beschäftigt war, wurde in einer wissenschaftlichen Besprechungen gewidmeten Abendgesellschaft bei Auseinandersetzung des Hüttenprozesses des Eisens die Frage aufgeworfen, ob denn aufser dem Magneteisenstein und dem Magnetkies auch noch andere Eisenerze auf die Magnetnadel einwirkten. Da keiner der Anwesenden eine bestimmte Entscheidung zu geben vermochte, so stellte ich mir die Beantwortung dieser Frage zur Aufgabe. Bei einer vorläufigen Untersuchung mit dem mir gerade zu Gebote stehenden Material (drei Stücke Eisenglanz, zwei Stücke Thoneisen, ein Stück Spatheisenstein, ein Stück Rotheisenstein, ein Stück Brauneisenstein und ein Stück Kohleneisenstein oder s. g. Blackband) zeigten sämmtliche drei Stücke Eisenglanz eine unverkennbare Einwirkung auf eine gewöhnliche, auf einer Spitze schwingenden Magnetnadel, während bei allen übrigen eine solche Einwirkung nicht wahrgenommen werden konnte. Hieran konnte der Mangel an Feinheit des Prüfungsmittels die Schuld haben. Ich liefs mir daher eine astatische Doppelnadel verfertigen, bei welcher jede einzelne Nadel 9 Centimeter lang war, und von welcher das ganze Gewicht 2,4 Decigramm betrug. Dieselbe wurde an einem etwas über 4 Decimeter langen Coconfaden in einem viereckigen, ringsum geschlossenen Pappkasten, an dessen einer Seitenfläche ein Glashürchen angebracht war, aufgehangen. In der quadratflächigen Grundfläche des Kastens (jede Seite desselben betrug 17 Centimeter) wurden von dem Durchschnittspunkte der beiden Diagonalen aus in gleichen Abständen von einander 64 Strahlen gezogen. Die Beobachtungen wurden dann so angestellt, daß zuerst die Gleichgewichtslage der Nadel mit Hülfe dieser Strahlen genau festgestellt wurde, daß dann das zu untersu-

chende Eisenerz mit Vermeidung aller Luftströmungen vorsichtig in den Kasten gebracht, und der Doppelnadel nach und nach näher gerückt wurde, bis diese endlich bei ihrer Bewegung gegen das Erz an demselben haften blieb. Nach der Entfernung des Erzes wurde dann noch einmal zur Controle die Gleichgewichtslage der Nadel bestimmt, um zu sehen, ob sie noch mit der früheren übereinstimme. Als weiteres Material standen mir die sämmtlichen Eisenerze der reichen Mineraliensammlung unserer Anstalt, sowie eine Reihe von Stufen, welche ich der Güte verschiedener Bergbeamten des Herzogthums Nassau verdanke, zu Gebote. Was nun zunächst die Eisenglanze betrifft, so wurden ausser den schon erwähnten, von welchen zwei nassauische (aus Oberscheld und Marienberg) und einer ein schön krystallisirtes Stück aus Elba war, auch noch Eisenglanze von folgenden Fundorten untersucht: aus der Grube Blenkertsheck bei Nanzenbach in Nassau, aus Herrnberg in Nassau, aus Tavetsch in der Schweiz, aus Johann-Georgenstadt in Sachsen, von dem Vesuv, aus Graubünden, aus Altenberg in Sachsen, vom Galgenberg, aus Siegen, aus Framont im Elsass, von dem Puy de Dome in der Auvergne. Alle, mit Ausnahme derjenigen der zwei letzten Fundorte, wirkten schon auf die gewöhnliche Nadel ein, die der beiden letzten Fundorte nur auf die astatische Nadel. Bei der Untersuchung auf Polarität zeigten sich sogar zwei kleine krystallisirte Stücke späthigen Eisenglanzes aus Gerveradi in der Schweiz, deren Flächen in Farbe und Glanz dem polirten Stahle ähnlich waren, und auf welche Rutil aufgewachsen war, schon deutlich *polar von Natur*, wie unzweifelhaft an der astatischen Nadel nachgewiesen wurde. Von den übrigen wurden alle diejenigen Stufen, welche dazu geeignet waren, an den Polen eines Magnets gestrichen. Bei mehreren konnte das Bestreichen nicht vorgenommen werden, weil der Eisenglanz entweder nur eine Masse kleiner Kryställchen auf anderem Gestein bildete, oder zu sehr in anderem Gestein steckte. Die gestrichenen Exemplare, so wie eins oder zwei, welche der Ein-

wirkung des galvanischen Stroms waren ausgesetzt worden, wurden alle mit Ausnahme eines einzigen polar-magnetisch. Das Verhalten des letzteren, eines krystallisirten späthigen Eisenglanzes vom Vesuv, war um so auffallender, als es an und für sich sehr lebhaft auf die gewöhnliche Magnetnadel einwirkte. Ein Stück aus Marienberg in Nassau wurde nur unipolar (erhielt nur einen Südpol), und zwar weil es wahrscheinlich am gegenüberliegenden Ende in gewöhnlichen Roheisenstein überging; wenigstens war es an diesem Ende viel weicher, indem sich sehr leicht Theilchen bei dem Bestreichen ablösten. Ein anderes Stück aus Herruberg in Nassau, das aber dem äusseren Ansehen nach in seiner ganzen Masse gleichartig zu seyn schien, und gleichmäfsig mit Quarzadern durchwachsen war, zeigte am einen Ende eine deutliche Einwirkung auf die gewöhnliche Magnetnadel, am anderen Ende aber keine. Als von demselben der Länge nach ein Stück abgeschlagen und gestrichen wurde, wurde es an dem der wirksamen Stelle entsprechenden Ende nordpolar, und blieb am entgegengesetzten Ende wenigstens für die gewöhnliche Nadel unempfindlich. Bei einer weiteren Untersuchung an der astatischen Nadel wurde jedoch dieses Ende sehr schwach südpolarisirte gefunden. Auch an dem Mutterstück konnte bei der Untersuchung an der astatischen Nadel an dem scheinbar unwirksamen Ende eine Einwirkung nachgewiesen werden. Ein Stückchen Eisenglimmer, dessen Fundort nicht bezeichnet war, wirkte ziemlich stark auf die astatische Nadel, und wurde durch Bestreichen auch schwach polar; ein Eisenglimmer von dem Fichtelberg im Fichtelgebirge wirkte an sich schon, wenn auch schwach, auf die gewöhnliche Nadel, konnte aber nicht gestrichen werden; und ein Stück brasilianischen Eisenglimmerschiefers endlich zeigte sich schon *von Natur ohne alle künstliche Behandlung so stark polar*, dafs es lebhaft auf die gleichnamigen Pole einer gewöhnlichen Magnetnadel abstofsend einwirkte. Rotheisensteine habe ich bis jetzt 8 Stücke untersucht, zwei aus Diez in Nassau, eins, dessen Fundort

nicht angegeben ist, einen dichten Rotheisenstein aus Dillen-
 burg in Nassau, einen jaspisartigen ebendaher, einen
 faserigen von Johann-Georgenstadt, einen schuppigen von
 Siegen und einen ockerigen von Johann-Georgenstadt.
 Keins dieser Stücke wirkte auf die gewöhnliche Magnet-
 nadel, aber alle mehr oder weniger stark auf die astatische
 Doppelnadel ein. Mehrere derselben wurden gestrichen,
 und eins in einer Spirale dem galvanischen Strom aus-
 gesetzt; es konnte aber bei ihnen keine Polarität hervor-
 rufen werden. Ein stängeliger rother Thoneisenstein aus
 Bilin in Böhmen wirkte lebhaft auf die gewöhnliche Nadel,
 und wurde durch Bestreichen auch ziemlich stark polar,
 so daß er auf mehr als einen halben Zoll Entfernung an
 den gleichnamigen Polen eine Abstofung hervorrief. Da-
 gegen zeigten ein körniger rother Thoneisenstein von Was-
 seralfingen in Württemberg und ein Stück Röthel von Saal-
 feld in Thüringen nur auf die Doppelnadel eine Einwir-
 kung, und letzteres sogar nur eine sehr schwache, so daß
 die Versuche mit demselben vielfach wiederholt werden
 mußten, um Täuschung zu vermeiden. Was nun ferner
 die Eisenoxyd-Hydrate anbelangt, so muß im Allgemeinen
 bemerkt werden, daß auch sie zwar sämmtlich die Mag-
 netnadel afficiren, aber fast alle doch in einem geringeren
 Grade, als es bei den besprochenen Eisenoxyden der Fall
 war. Zur Untersuchung kamen drei Stufen Brauneisen-
 stein aus dem Nassauischen, Umbra von Cypren, ein fa-
 seriger Gelbeisenstein von Klein-Schmalkalden in Sachsen,
 zwei Stücke gelber Thoneisenstein aus dem Nassauischen
 und ein Stück Nadeleisenerz aus Lostwithiel in Cornwall.
 Bei allen mußte bei der Untersuchung die astatische Nadel
 zur Hülfe genommen werden. Auch bei ihnen war die
 Einwirkung dem Grade nach verschieden, am stärksten
 bei dem Nadeleisenerz und bei den Thoneisensteinen, und
 am schwächsten bei der Umbra. Die Versuche, mehreren
 derselben durch Bestreichen oder durch den galvanischen
 Strom Polarität zu verleihen, mißglückten. Darauf wandte
 ich mich zu dem kohlen sauren Eisenoxydul oder dem Spath-

eisensteinen. Sie verhielten sich im Ganzen wie die Eisen-oxyd-Hydrate, d. h. keins der untersuchten Stücke wirkte auf die gewöhnliche Nadel, aber alle auf die Doppelnadel und zwar mit geringen Unterschieden in der Stärke der Einwirkung; die Versuche endlich, sie auf künstlichem Wege in den polaren Zustand zu versetzen, hatten keinen Erfolg. Zur Untersuchung kamen Spatheisensteine von Ems, von Neudorf im Harz, welche Stufe ein schönes Krystallconglomerat bildete, von Soberstein im Voigtland, von Rosenthal bei Hof in Baiern, von Biber in Hessen, von Clausthal, und ein Stück ohne Angabe des Fundorts, das sich durch seine blauschwarze Farbe auszeichnete, ferner Braunspath von Tharand, aus Ungarn, von Leadhill in Schottland, aus der Grube »Neuer Muth« bei Nanzenbach in Nassau, von Freiberg, von Tavistock in Devonshire, Sphärosiderit von Steinheim beim Hanau, und endlich ein thoniger Sphärosiderit aus Saarbrücken in Rheinpreussen. Von den Schwefeleisen wurde zuerst eine Stufe Magnetkies (einfach Schwefeleisen) von Bodenmais in Baiern untersucht, und, wie zu erwarten stand, gefunden, dafs sie die gewöhnliche Nadel stark afficire. Als sie an den Polen einer stark magnetisirten Lamelle auf gehörige Weise war gestrichen worden, wurde sie bleibend polar-magnetisch. Hierauf wurden verschiedene Schwefelkiese (doppelt Schwefeleisen) vorgenommen; sie zeigten alle zwar unterschieden eine Einwirkung auf die Doppelnadel, aber diese Einwirkung war sehr gering, und konnte nur durch wiederholte Controlversuche festgestellt werden. Doch wurden auch bei den Schwefelkiesen Unterschiede in der Einwirkung sichtbar. Während ein Stück, dessen Fundort ich nicht angeben kann, die astatische Nadel um die doppelte Weite zweier Strahlen ablenkte, brachte ein grosser, schöner, würfelförmiger Schwefelkieskrystall von Tavistock kaum eine Ablenkung auf eine halbe solche Weite hervor. Auch ein brauner Schwefelkieskrystall von Elba, sowie bereits in Brauneisenstein umgewandelte Schwefelkieswürfel von Odersbach bei Weilburg zogen die Doppelnadel

an, während ein Aggregat großer Afterkrystalle nach Schwefelkies von Rio auf der Insel Elba schwach schon auf die *gewöhnliche* Magnetnadel einwirkte, und durch Bestreichen, wenigstens am unkrystallisirten Ende, wo das Gestein Gelbeisenstein zu seyn schien, Polarität erhielt, wie deutlich an der astatischen Nadel nachzuweisen war. Kohleneisenstein oder s. g. Blackband zog zwar die Doppelnadel an, konnte aber weder durch Bestreichen, noch durch Einwirkung eines galvanischen Stromes polar gemacht werden. Titaneisen hatte ich von drei verschiedenen Fundorten; nämlich aus dem Riesengebirge, vom Kaiserstuhl in Baden, welches auf Dolomit aufgewachsen war, und von Salm-Château in Belgien. Das erste, ein ganz kleines Stückchen, wirkte so lebhaft auf die gewöhnliche Nadel ein, wie nur immer ein gleich großes Stückchen Magneteisenstein hätte thun können, und erhielt durch ganz geringes Streichen an den Polen eines künstlichen Magnets so vollständigen Magnetismus, daß es selbst Büschel von Eisenfeilspähne anzieht. Ähnlich verhielt sich das zweite, doch traten die Erscheinungen nicht ganz in so hohem Grade auf, namentlich zog es nach dem Bestreichen kein Eisenfeilicht an. Das dritte wirkte nur schwach auf die gewöhnliche Nadel, und als es gestrichen worden war, konnte seine Polarität nur an der astatischen Doppelnadel nachgewiesen werden. Chromeisen von Kraubat in Böhmen verhielt sich dem Titaneisen vom Kaiserstuhl ganz ähnlich; nur zeigte sich, als ihm Polarität ertheilt worden war, der eine Pol bedeutend stärker ausgebildet, als der andere. Franklinit oder Zinkeisenerz von Sparta in New-Yersey zog, wenn auch nur in geringem Maasse, die Pole einer gewöhnlichen Magnetnadel an, doch konnte dasselbe durch Bestreichen nicht polar gemacht werden. Auch zwei zusammengesetztere Mineralien, Lievrit aus dem Dillenburgischen in Nassau, und Dysluit aus Sterling in New-Jersey, wurden untersucht, und auch bei ihnen wurde eine Anziehung der astatischen Nadel beobachtet.

Da ich ein so ausnahmsloses Einwirken aller Eisen ent-

haltenden natürlichen Mineralien, welche mir zu Gebote standen, auf den Magnet gefunden hatte, so glaubte ich mich zu der Vermuthung berechtigt, daß sich überhaupt von allen Körpern, welche, zwischen den Polen eines sehr kräftigen Magnets aufgehängt, die axiale Lage annehmen, eine directe Anziehung der Pole einer Magnetnadel werde nachweisen lassen. Zuerst nahm ich einen Eisenvitriolkrystall, wie sie im Handel verkauft werden, und unterwarf diesen der Untersuchung. Als ich an demselben eine unzweifelhafte Anziehung der astatischen Nadel beobachtet hatte, suchte ich mir aus dem Laboratorium des Hrn. Geheimen Hofrath Fresenius chemisch reine, eisenhaltige Präparate zu verschaffen. Es wurden mir mit der größten Bereitwilligkeit sieben solcher chemisch reiner Präparate übergeben, nämlich ein Krystall von Eisencyanidkalium, ein Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul, Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, ein Krystall von Eisenalaun, amorphes Eisenoxydhydrat, Eisenoxydul-oxyd. Die sechs ersten wirkten alle, wenn auch in verschiedenem Grade, auf die astatische Nadel ein, am stärksten Eisenoxydhydrat, am schwächsten Eisencyanür-cyanid und Eisencyanidkalium. Das Eisenoxydul-oxyd, das nach Wöhler's Methode dargestellt war, wirkte so stark auf die Pole einer gewöhnlichen Nadel ein, daß es dieselben aus einer ziemlich großen Entfernung anzog. Als ich es längere Zeit an den einen Pol eines starken Hufeisenmagnets angehängt hatte, zeigte es auch eine beträchtliche Polarität. Am folgenden Tage jedoch hatte die Polarität so viel abgenommen, daß sie sich nur noch an der astatischen Nadel nachweisen liefs, hier aber *sehr deutlich* auftrat. Eine weitere Abnahme hat seitdem nicht mehr stattgefunden, und es scheint demnach gewissermaßen eine Uebersättigung stattgefunden zu haben.

Wiesbaden, den 2. Juni 1856.

VIII. Ueber Darstellung des Aluminiums; von C. Brunner.

(Vom Hrn. Verfasser mitgetheilt aus d. Berner Mittheilungen. Mai 1856.)

Berzelius lehrte zuerst durch die Anwendung der alkalischen Metalle aus einigen Fluorverbindungen die vorher noch nicht isolirten oder nur sehr unvollkommen bekannten Radicale darzustellen. Seine Versuche betrafen das Silicium, das Bor und das Zirkonium.

Indem er die Verbindungen dieser Körper mit Chlor und Fluor der Einwirkung des Kaliums aussetzte, gelang es, die Radicale derselben zu isoliren. Es scheint nicht, daß er diese Methode auf die übrigen Erdmetalle ausgedehnt habe.

Mittlerweile war durch die Entdeckung der wasserfreien Chlorverbindungen derselben und die von Wöhler zuerst ausgeführte Bereitung des Aluminiums aus dem Chloraluminium ein neuer Weg eröffnet worden, auf welchem nun die Metalle der Thonerde, Thorerde, Beryllerde und Talkerde aus den betreffenden Chlorverbindungen erhalten wurden.

Die genauere Kenntniß des Aluminiums, die wir vorzüglich den Bemühungen Deville's verdanken, welchem es gelang, mit großartigen Mitteln die Versuche Wöhler's in einem vorher kaum geahnten Maafsstabe auszuführen, lenkte die Aufmerksamkeit der Chemiker von Neuem auf diese Reductionsversuche, und H. Rose hatte, wie es scheint, zuerst den glücklichen Gedanken, wieder eine Fluorverbindung hiezu in Anwendung zu bringen. Es war dieses das unter dem Namen von Kryolith bekannte grönländische Mineral, welches von Berzelius als eine sauerstofffreie Verbindung von Fluoraluminium und Fluornatrium erkannt worden war.

Die Leichtigkeit, mit welcher aus diesem Fossil durch Glühen mit Kalium oder Natrium unter Zusatz eines

schieklichen Flussmittels (Kochsalz oder Chlorkalium) das Aluminium in geflossenen Kugeln von vollkommen metallischer Natur erhalten werden kann, ist wirklich überraschend. Wenn man, wie es mir durch die Güte des Hrn. Deville vergönnt war, Zeuge dieser Reduction war, so verschwindet das Wunderbare jener gewaltigen Stücke dieses Metalles, welche auf der letztjährigen Pariser Ausstellung zu sehen waren.

Soll jedoch die Anwendung des Aluminiums zu einer eigentlichen technischen gebracht werden, so sind hiezu zweierlei Bedingungen erforderlich, nämlich Sicherung des Rohstoffes, aus dem es bereitet wird, und wohlfeilere Darstellung. Jede Verbesserung des Verfahrens in einer dieser beiden Richtungen kann nicht ganz der Beachtung unwerth seyn.

Was zunächst den Rohstoff betrifft, aus welchem das Aluminium dargestellt werden kann, so dürfte man der Meinung seyn, daß es wohl an Thonerde so bald nicht fehlen werde. Bedenkt man aber, daß dieselbe aus dem rohen Zustande, wie sie uns die Natur darbietet, zuerst durch mehrere Operationen gereinigt und dann in Chloraluminium umgeschaffen werden muß, daß man in Bezug auf die Aluminiumbereitung dieses oder den Kryolith als Rohstoff oder erstes Präparat ansehen muß, so erhält die Sache eine andere Bedeutung.

Könnte man mit Sicherheit annehmen, daß der Kryolith fortwährend in großen Massen und daher zu billigen Preisen zu bekommen sey, so dürfte es beinahe überflüssig scheinen, sich nach einem andern Material umzusehen. Allein Niemand bürgt uns dafür, daß es nicht ein bloßer Zufall sey, welcher Hrn. Rose dieses Material in solcher Menge zur Verfügung stellte.

Der Mangel an diesem Fossil führte mich auf den Gedanken, eine demselben ähnliche Verbindung künstlich darzustellen. Da dieses sehr leicht gelang, so erlaube ich mir hiemit, die ganze Folge des anzuwendenden Verfahrens zu beschreiben. Ich darf vielleicht hoffen, daß, abgesehen

von dem vorliegenden Zwecke, diese Erfahrung noch zu anderweitigen nützlichen Ergebnissen führen dürfte.

Vorerst handelte es sich um eine practische Methode, reine Thonerde zu bereiten. Steht Ammoniakalaun zu Gebote, so dürfte wohl das einfachste Verfahren seyn, sich dieselbe durch starkes Glühen dieses Salzes zu verschaffen. Da jedoch dasselbe nicht überall zu bekommen ist, so sieht man sich auf den gewöhnlichen Kalialaun angewiesen. Das bekannte Verfahren, aus diesem die Thonerde durch Niederschlagen mit kohlensaurem Ammoniak darzustellen, ist schon ein für die Technik beinahe unausführbares. Abgesehen von der Verwendung einer Menge des Ammoniaksalzes, ist das Auswaschen eines Thonerdeniederschlages eine Arbeit, welche Geduld und Zeit in nicht geringem Maasse in Anspruch nimmt.

Viel leichter erreicht man seinen Zweck auf folgende Art:

Durch öfteres Umkrystallisiren von Eisen so gut als möglich befreiter Alaun wird auf die bekannte Art zu Alumen ustum gebrannt. Man erhitzt dabei das Salz so weit, daß bereits Dämpfe von Schwefelsäure sich zu erkennen geben. Alsdann wird die Masse zur Raumersparung zu einem gröblichen Pulver zerstampft und dieses in einem Tiegel während etwa zwei Stunden einer guten Rohglühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird die zusammengeickerte Masse zerrieben und mit Wasser annähernd ausgewaschen. Das so erhaltene Präparat ist nun Thonerde, die noch eine geringe Menge Schwefelsäure (ohne Zweifel als basisches Salz) zurückhält, die durch kein Auswaschen entfernt werden kann¹⁾. Man trocknet nun die unvoll-

- 1) Bei der Bereitung des Alumen ustum ist, wie bekannt, die erste Wirkung das Entfernen des Wassers. Dieser folgt aber auf dem Fuße die Zersetzung des Salzes, welche zunächst darin besteht, daß die schwefelsaure Thonerde ihre Säure theilweise abgibt und sich in basisches Salz verwandelt. Wird die Arbeit in einem gewissen Zeitpunkt unterbrochen, so kann durch Wasser doppelt schwefelsaures Kali ausgezogen und dieses sogar durch Abdampfen krystallisirt erhalten werden. Durch länger

ständig gewaschene Masse so weit, daß sie von der Filtrirleinwand abgenommen werden kann, und rührt sie mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron an. Hierzu ist nur eine geringe Menge dieses Salzes, höchstens $\frac{1}{10}$ des in Arbeit genommenen Alauns erforderlich. Das breiartige Gemenge wird nun eingetrocknet und der Rückstand etwa eine Stunde lang mäßig geglüht. Durch diese Operation wird der basisch-schwefelsauren Thonerde ihre Säure vollständig entzogen. Kocht man die gebrannte Masse mit Wasser aus, so ist der Rückstand reine Thonerde, welche sich leicht und vollständig auswaschen läßt.

Würde bei der letztern Operation eine größere Menge kohlen-sauren Natrons genommen, als oben angegeben ist, so geht ein Theil der Thonerde mit diesem in Verbindung, löst sich beim Auswaschen auf und geht für die Bereitung verloren. Bei dem angegebenen Verhältniß ist dieser Verlust ganz unbedeutend.

Um nun die Thonerde in Fluoraluminium zu verwandeln, wird sie bei höherer Temperatur den Dämpfen von Fluorwasserstoffsäure ausgesetzt. Zu diesem Ende bringt man sie, wenn der Versuch mit kleinen Mengen, z. B. 8 Grm., gemacht werden soll, in einen Platintiegel, hängt diesen mittelst eines Eisendrahts über einer guten Spirituslampe oder einem Kohlenfeuer in schiefer Stellung auf und erhitzt ihn bis zum eben anfangenden Glühen. Alsdann läßt man die fluorwasserstoffsaurer Dämpfe, die aus einer Blei- oder Platinretorte entwickelt werden, mitten in die Thonerde hineindringen, die man, um alle Theile mit dem Gase in Berührung zu bringen, mit einem Platinspatel öfter umrührt.

Da bei dieser Operation das Thonerdepulver sein Ansehen nicht merklich verändert, so beobachtet man, um das Fortschreiten und zuletzt die Beendigung der Arbeit zu beurtheilen, von Zeit zu Zeit die Gewichtszunahme der

fortgesetztes Glühen würde zuletzt auch dieses in neutrales Salz verwandelt werden, welcher Punkt jedoch zu unserm Zweck zu erreichen unnöthig ist.

Substanz. Am bequemsten ist es, den Tiegel mit seinem (abgewogenen) Inhalte zu tariren und durch öfteres Wägen seine Gewichtszunahme zu bestimmen.

Die Rechnung ergibt nämlich, daß, wenn die Thonerde Al_2O_3 in Al_2F_6 übergeht (und diese Verbindung scheint sich hier zu bilden), 100 Theile zu 163,3 werden müssen. Diesen Punkt erreicht man nur nach ziemlich langer Arbeit, indessen kann er wirklich erreicht werden. Der Grund mag darin liegen, daß das entstehende Fluoraluminium die noch übrige Thonerde einschließt und hiedurch die gänzliche Umwandlung erschwert wird. Zu dem nachherigen Gebrauche hat jedoch dieser Umstand keinen wesentlichen Nachtheil. Man erpart Zeit und Mühe, wenn man die Vermehrung nur bis auf 150 fortsetzt. Wesentlich ist bei dieser Operation der richtige Wärmegrad, da bei höhern und niedrigeren Temperaturen die Verbindung viel schwieriger entsteht. Eine kaum anfangende Glühhitze scheint die günstige Temperatur zu seyn. Ebenso ist ein öfteres, ja bei größeren Mengen ein fortwährendes Umrühren sehr zu empfehlen.

Bei Zubereitungen unter Anwendung von 8 Grammen Thonerde erforderte diese Operation gewöhnlich $1\frac{1}{2}$ Stunden. Es ist aber klar, daß bei gehöriger Einrichtung des Apparates in der nämlichen Zeit eben so viele Pfunde dargestellt werden könnten. Das so erhaltene Präparat nimmt beinahe das doppelte Volumen der ursprünglichen geglähten Thonerde ein, welche Volumenvermehrung vorzüglich gegen das Ende der Operation eintritt. Man bewahrt es in Gläsern auf.

Zur Reduction des Metalles bediente ich mich der von Rose und Deville empfohlenen Methode.

Man schichtet in einem hessischen Tiegel eine beliebige Menge des nach der so eben beschriebenen Methode bereiteten Fluoraluminiums mit $\frac{1}{2}$ seines Gewichtes in dünne Scheiben zerschnittenen Natriums ¹⁾, drückt das Gemenge

1) Am besten ist es, die Natriumscheiben mit einem flachen Pistill auf mehrfach zusammengelegtem Fließpapier flach zu drücken, so daß sie

in dem Tiegel mit einem Stempel möglichst fest zusammen und schüttet oben darauf etwa $\frac{1}{2}$ Zoll hoch geschmolzenes und in kleine Stücke zerstoßenes Kochsalz. Der Tiegel wird mit seinem Deckel oder besser mit einem runden feuerfesten Backstein bedeckt.

So vorgerichtet, giebt man nun ein rasches ziemlich kräftiges Feuer, wozu am besten ein kleiner Sefström'scher Ofen mit Gebläse angewendet wird. Es ist wesentlich, daß eine gute Rothglühhitze, doch nicht Weißglühhitze, angewendet werde, indem man sonst keine deutliche Schmelzung des reducirten Metalls erreicht; allein eben so sehr ist es zu empfehlen, dieselbe nach vollendeter Reduction nicht zu lange andauern zu lassen, indem sonst leicht ein Antheil des reducirten Metalles verbrennen oder der Tiegel durch die Einwirkung des entstandenen Fluornatriums Schaden leiden kann. Gewöhnlich hört man im Augenblicke, da die Reduction vor sich geht, ein Zischen oder Krachen im Tiegel. Von da hinweg setzt man die Feuerung nur etwa noch 5 bis 8 Minuten fort, rührt die geschmolzene Masse mit einem thönernen Pfeifenstiel um, wodurch sich das Aluminium zu einem einzigen Klumpen zusammenschmelzt, erstickt nun sogleich das Feuer durch Bedeckung und durch Schließen aller Oeffnungen des Ofens und läßt den Apparat erkalten.

Nach gänzlichem Erkalten wird der Tiegel in ein Gefäß mit Wasser gelegt, wodurch sich die graue Salzmasse aufweicht, und diese herausgenommen. Auf dem Boden des Tiegels findet man das reducirte Aluminium als eine runde, völlig metallische Kugel.

Die übrige Salzmasse enthält noch eine ziemliche Menge fein zertheiltes Metall, theils in kleineren Körnern, theils als ein grauliches, mehr oder weniger gröbliches Pulver, welches beim Zerdrücken in einem Achatmörser metallischen Glanz annimmt. Man sammelt dasselbe, reinigt es durch Schlämmen, wobei zuweilen noch ansehnliche geschmolzene

den Tiegel in seinem ganzen Durchmesser ausfüllen. Hiedurch werden sie zugleich von dem anhängenden Steinöl vollkommen gereinigt.

Kugeln zum Vorschein kommen. Bei diesem Schlämmen entwickelt sich gewöhnlich ein übelriechendes Wasserstoffgas. Es ist anzurathen, das Wasser sehr oft zu erneuern, weil die sich bildende alkalische Lösung auf das Aluminium oxydierend einwirkt.

Hat man bei dieser Operation die metallischen runden Körner herausgesucht, so ist es unnütz, das übrige amorphe Pulver weiter auf Aluminiumgewinnung zu behandeln. Wenigstens gelang es mir nie, es ordentlich zusammenzuschmelzen. Man begnüge sich mit denjenigen Metallkörnern, welche nicht kleiner als ein Stecknadelknopf sind und die man sehr leicht heraussuchen kann.

Dagegen enthält dieser Rückstand oft einen nicht geringen Antheil von Silicium, ohne Zweifel aus der Masse des Tiegels herrührend. Es ist dasselbe Product, wie es schon Deville ¹⁾ beobachtete und Wöhler ²⁾ neuerdings beschrieben hat.

Zuweilen gelingt es, nach Ausziehen des fein zertheilten Aluminiums mit Salzsäure einzelne Siliciumkörner zu isoliren.

IX. Ueber das geschichtete Licht im elektrischen Ei; von V. S. M. Van der Willigen.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus: *Verstagen en Mededeelingen d. K. Akad. van Wetenschappen, Deel IV.*)

Quet, Grove und Andere haben das schichtförmige Licht, welches mittelst der Ruhmkorff'schen Inductionsspirale im elektrischen Ei hervorgebracht werden kann, ausführlich beschrieben. Unter vielen anderen Dämpfen sind die von flüchtigen Oelen besonders geeignet, diese Erscheinung her-

1) *Annales de chimie et de physique* (3) XLIII. 31.

2) *Ann. d. Chimie u. Pharm.* XCVII. 266.

vorzurufen. Ich benutze dazu gewöhnlich Orangen- oder Bergamott-Oel, wovon ein Paar Tropfen schon Dampf genug in dem Ei geben, und nicht den unangenehmen und durchdringenden Geruch in dem Ei und der Luftpumpe hinterlassen wie besonders das Terpentinöl. Ich habe dieß Licht schon früher ausführlich behandelt. Allein, so weit mir bekannt ist, hat man die Vertheilung in Schichten noch nicht mit der gewöhnlichen Reibungs-Elektricität hervorgebracht. Zwar hat Faraday das Aussehen des elektrischen Lichts in der verdünnten Atmosphäre verschiedener Gase beschrieben ¹⁾ und er erwähnt dabei auch des dunklen Raumes zwischen dem positiven Büschel und dem negativen Glimmlicht; allein von einer Schichtung, besonders in dem Büschel, meldet er nichts. Auf folgende Weise habe ich sie unlängst mit Hülfe der gewöhnlichen Elektrisir-Maschine bekommen.

Sey *A* (Fig. 17 Tafel III) der Conductor der Maschine, welcher dem inneren Belege der Leidner Flasche *B* positive Elektricität zuführt; der äußere Beleg dieser Flasche ist nicht isolirt und kann zum Ueberfluß noch mit umgebenden Leitern in Verbindung gesetzt werden. *J* ist das elektrische Ei, worin sich Bergamott-Oel-Dampf befindet, dessen Spannung auf 3 Mill. herabgebracht ist. *C* ist ein erster metallischer Leiter, der mit dem einen Ende den Knopf der Leidner Flasche berührt; und *F* ist ein zweiter, der an dem einen Ende mit dem ersten durch eine 4 Decimeter lange feuchte Schnur *D* verbunden, und am anderen Ende bei *E* dem isolirten Knopf des Eies bis auf einen geringen Abstand genähert ist. *H* ist ein anderer metallischer Leiter, der einerseits den äußeren Beleg der Leidner Flasche und andererseits den unteren nicht isolirten Stab des Eies berührt. Der Abstand bei *E* ist willkürlich, kann größer oder kleiner genommen werden.

Wenn man nun die Maschine dreht, so wird die Flasche geladen, und sobald diese Ladung eine gewisse Höhe erreicht hat, springt bei *E* ein Funke über. Die Anzahl die-

1) *Exp. Research. T. I, Ser. XII, Art. 1454 (Ann. Bd. 47, S. 552).*

ser Entladungsfunken in einer bestimmten Zeit, bei fortwährender Drehung der Maschine, kann durch den Abstand von *E* sehr bequem geregelt werden. Für jeden Funken, der bei *E* überschlägt, wird man unter günstigen Umständen die in der letzten Zeit so oft besprochene Erscheinung von mehr oder weniger dunklen Streifen in dem positiven Büschel wahrnehmen; und das Ganze wird bis in kleinste Detail übereinstimmen mit dem, was man mit Hülfe des Ruhmkorff'schen Apparats bekommt.

Die Stärke des Lichtes hängt hiebei natürlich davon ab, wie viel Elektrizität in gleicher Zeit übergeführt wird. Ich habe die Erscheinung wahrgenommen mit einer Leidner Flasche von 3,7, einer anderen von 13 und einer dritten von 40 Quadrat-Decimeter äußerer Belegung. Das Licht wird durch die eingeschaltete Schnur bedeutend geschwächt, wie ein vergleichender Versuch ohne Schnur sehr deutlich lehrt; aber besonders das positive Licht scheint mir zugleich eine Farbenveränderung zu erleiden, in der Weise, daß es vom weißlichen Blau durch Einschaltung der Schnur, vor allem näher am negativen Knopf und links und rechts, wo es lockerer wird, in Rosenroth übergeht, eine Farbenveränderung übereinkommend mit der, welche man, wie bekannt, an den Funken in der Luft wahrnimmt, sobald eine Leidner Batterie mit Einschaltung einer feuchten Schnur entladen wird. Es geschieht auch wohl, daß man keinen schichtförmig vertheilten Büschel bekommt, sondern statt dessen einfach zwei bläuliche Büschel wahrnimmt, den einen vom positiven und den andern vom negativen Knopf des Eies ausgehend, welche, wenn sie einander näher kommen, ins Rosenrothe übergehen und durch einen dunklen Zwischenraum getrennt bleiben. Etwas Aehnliches scheint von Anderen bei dem Ruhmkorff'schen Apparat wahrgenommen zu seyn, wenn in die Bahn des inducirten Stroms ein großer Widerstand eingeschaltet war. Die Erscheinung kam mir indess nicht bedeutend genug vor, um sie gerade bei der Reibungs-Elektricität näher zu untersuchen.

Die feuchte Schnur in dem Leiter von dem inneren Belege der Flasche zu dem isolirten Knopf des Eies kann auch in dem Leiter von dem äusseren Belege zu dem unisolirten Knopf angebracht werden; das Ansehen der Schichtung ist dabei dasselbe, aber das Licht noch schwächer.

Ich habe auch untersucht, in wiefern hier die feuchte Schnur ersetzt werden könne durch einen metallischen Leiter von grossem Widerstand und habe dazu einen Stahldraht von ungefähr 10 Meter Länge und 0,16 Millimeter Dicke benutzt; allein ich habe hiemit keine Spur von Schichtung erhalten können. Dennoch ist es sehr wahrscheinlich, daß ein metallischer Leiter, sobald sein Widerstand nur gross genug ist, dasselbe Resultat liefern würde wie eine feuchte Schnur. Der Widerstand jenes Stahldrahts kann noch nicht in Vergleich kommen mit dem des inducirten Drahts im Ruhmkorff'schen Apparat.

Ebenso gut wie mit dem elektrischen Ei, ja noch viel bequemer, gelingt der Versuch mit dem abgeschmolzenen Vacuum eines Barometers, wie es Masson zuerst zu diesem Behufe angewandt hat. Die naturforschende Gesellschaft hieselbst besitzt eine solche leuchtende Röhre von 4 Decimeter Länge, die Hr. Geissler zu Amsterdam für mich verfertigt hat. An beiden Enden sind dünne Platindrähte in das Glas eingeschmolzen, und beim Verschliessen ist ein kleiner Tropfen Quecksilber in der Röhre zurückgelassen. So wie der Funke der Flasche ohne den Gebrauch der Schnur durch diese Röhre geht, erblickt man ein weisses, einigermaassen grünliches Licht, welches sich von einem Draht zum anderen erstreckt, und worin nichts dem dunklen Streifen Gleiches wahrgenommen werden kann. Bildet aber die feuchte Schnur einen Theil des Leiters, der von dem Knopf der Flasche bis zu einem kleinen Abstand von dem einen Platindraht führt, so sieht man dies Licht auf seiner ganzen Länge durchschnitten von dunklen Querstreifen. Der bekannte dunkle Raum am negativen Draht zeigt sich mit Hülfe der feuchten Schnur auch sehr gut; und ich habe bemerkt, daß seine Grösse zunimmt, so wie

der Raum, den der Funke in der Luft bei *E* durchspringen muß, größer wird; ich habe ihn mehr als zwei Centimeter lang erhalten.

Da der Versuch mit dem elektrischen Ei mir nicht immer gleich gut gelang, so habe ich die Umstände, die hier von Einfluß seyn können, näher untersucht, und habe gefunden, daß man den zweiten Leiter *F* mit Vortheil durch eine gewöhnliche Entladungszange ersetzen kann. Man verbindet den einen Arm der Zange durch die feuchte Schnur mit dem ersten Leiter *C* und nähert den Knopf des andern von Zeit zu Zeit der oberen Stange des Eies, um die Flasche zu entladen. Auf diese Weise wird, bei einiger Aufmerksamkeit, fast jeder Funke den Büschel mit dunklen Querstreifen geben. Die Beweglichkeit meines zweiten Leiters *F*, welcher, da er mit der Maschine auf einem Brette stand, durch das Drehen dieser in fortdauernde Erschütterung gerieth, scheint also das Gelingen des Versuchs begünstigt zu haben. Für das barometrische Vacuum ist der Gebrauch einer Zange ganz überflüssig, denn dieses giebt schon auf die beschriebene Weise bei jedem Funken unfehlbar die beabsichtigten Streifen.

Sehen wir nun, was der beschriebene Versuch lehrt. Mich dünkt, die Nothwendigkeit einer feuchten Schnur, durch welche der Widerstand so sehr vermehrt wird, — ferner die größere Sicherheit, mit der die Streifen entstehen, sobald die Entladung mit Hülfe einer Zange geschieht, die man mit der Hand dem Knopf immer näher und näher bringt, wodurch der Proceß der Entladung positiv verlängert wird, und endlich gerade das manchmalige Mißgelingen des Versuches mit dem Ei, — dieß Alles deutet darauf hin, daß die dunklen Querstreifen mit der längeren Dauer der Entladung zusammenhängen. Der große Widerstand des inducirten Drahts im Ruknkorff'schen Apparat, die meßbare Dauer, die dabei dem Inductionsfunken in Folge der größeren oder kleineren Coërcitivkraft des weichen Eisens und in Folge seiner ganzen Entstehungsweise offenbar zugeschrieben werden muß, dürften den Proceß

nicht wenig verzögern. Dafs die Streifen in der engen Röhre des barometrischen Vacuums viel bequemer und sicherer entstehen als in dem weiten Ei, kann nicht befremden, wenn man bedenkt, dafs die Röhre, gerade durch ihren kleinen Durchmesser, schon an sich dem Strom einen gröfseren Widerstand darbietet. Sobald ich eine Röhre haben werde, wie ich sie bestellte, die auf die Luftpumpe geschraubt werden kann, werde ich diesen Punkt näher untersuchen.

Beachten wir dann, was Riefs über die partielle Entladung anführt ¹⁾, so ist wohl die Annahme erlaubt, dafs die dunklen Querstriche einzig und allein die Folge eines stofsweisen Ganges in der Entladung sind, der durch die verlängerte Dauer, deren Ursachen wir so eben aufzählten, hervorgebracht wird und mit ihr verbunden ist. Jede partielle Entladung giebt dann ihre leuchtende Schicht, die durch eine dunklere von der nachfolgenden getrennt wird. Die Vollkommenheit, mit der die zunächst gelegenen Schichten allen Buchten und Krümmungen des die positive Elektrizität ausströmenden Körpers folgen (wenn man z. B. den positiven Knopf in dem Ei durch ein in einander gedrehtes Stück Blatzinn ersetzt) stimmt mit solcher Vorstellung überein.

Quet giebt an ²⁾, dafs die dunklen Streifen auch dann wahrgenommen werden, wenn auch nur eine einzige Entladung des Ruhmkorff'schen Apparats durch das Ei geht; mein Versuch beweist dasselbe.

Die Farbenveränderung, die man am positiven Licht bei Einschaltung der Schnur bemerkt, liesse sich erklären, wenn man sagte, dafs die elektrische Entladung, bei gröfserem Widerstand in der Kette oder bei verzögertem Uebergange, längere d. h. langsamere Undulationen in dem Aether erregt. Wollte man für den Augenblick weiter gehen und dies als eine allgemeine Wahrheit aufstellen, so würde man leicht auf ein Gebiet gerathen, wo alle Sicherheit fehlt.

1) Reibungs-Elektricität Bd. II, Art. 625 u. ff.

2) *Compt. rend. T. XXXV, p. 950.*

Die Bedeutung und die eigentliche Natur der Wirkung verschiedener Dämpfe bei Bildung der beschriebenen Schichten liegt noch ganz im Dunklen; vielleicht würde eine nähere Erwägung ihrer verschiedenen Natur und einer hieraus entstehenden Verschiedenheit ihres Leitungsvermögens uns hier weiter bringen. In diesem Sinne hoffe ich die Untersuchung dieses Lichts mit Hilfe des Rubmkorff'schen Apparats binnen Kurzen wieder aufnehmen zu können.

Deventer, 19. Febr. 1856.

X. *Von der Elektricitäts-Erregung, welche man beobachtet, wenn eine Flüssigkeit den sphäroidalen Zustand verläßt; von P. L. Rijke.*

Wenn man einen Platintiegel, welcher eine in den sogenannten sphäroidalen Zustand versetzte Flüssigkeit enthält, erkalten läßt, so ereignet es sich oft, daß derselbe im Moment, da die Flüssigkeit diesen Zustand verliert und gegen seine Wände geschleudert wird, eine beträchtliche Elektricitäts-Ladung annimmt.

Durch die Untersuchungen des Hrn. Reich ¹⁾ und des Hrn. Riefs ²⁾ wissen wir, daß die Elektricitäts-Entwicklung, welche unter diesen Umständen stattfindet, lediglich der Reibung der Flüssigkeitstheilchen gegen die Wände des Gefäßes zugeschrieben werden muß.

Vor mehreren Jahren hatte ich Untersuchungen über denselben Gegenstand angestellt, hatte sie aber, durch andere Arbeiten gestört, bei Seite gelegt, bis ich kürzlich die *Comptes rendus* der Pariser Akademie von 1851 durchblät-

1) Abhandlungen bei Begründung der Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften.

2) Pogg. Ann. Bd. 69, S. 286.

terte und darin fand, daß Hr. Gauguin ebenfalls damit beschäftigt gewesen, die zur erwähnten Elektrizitäts-Erregung beitragenden Umstände zu bestimmen, er aber nicht immer zu den Resultaten gelangte, welche ich vordem erhalten hatte¹⁾. Dieß veranlaßt mich meine früheren Versuche zu veröffentlichen.

Ich bediente mich zweier Platintiegel: der eine faßt 225 Kubikcentm. und wiegt 130,5 Grm., der andere faßt 9 Kubikcentm. und wiegt 12,5 Grm. Zuweilen gebrauchte ich auch, wie man weiterhin sehen wird, einen Silbertiegel, der 9 Kubikcentm. faßt und etwa 11 Grm. wog.

Der zu dem Versuch dienende Tiegel wurde aufgehängt an einem isolirten Platindraht, der an einem seiner Enden mit einem Bohnenberger'schen Elektroskop verbunden war. Unter den Tiegel wurde eine Berzelius'sche Weingeistlampe gestellt. Sobald der Tiegel hinlänglich erhitzt war, entfernte man die Lampe; dann sog man, damit nicht die Flüssigkeit die durch die Verbrennung des Weingeistes gebildeten Gase absorbire, die im Tiegel enthaltene Luft durch eine Glasröhre heraus, und brachte nun mittelst einer Pipette die zu untersuchende Flüssigkeit hinein.

Ich fand, wie die erwähnten Physiker, daß niemals eine Elektrizitäts-Erregung eintritt, sobald die Temperatur des Tiegels nicht so hoch ist, daß die Flüssigkeit den sphäroidalen Zustand annehmen kann. War dagegen diese Temperatur so hoch, daß die Flüssigkeit in diesen Zustand übergehen konnte, und hatte man es so eingerichtet, daß dieselbe ihn wirklich annahm, so beobachtete man zuweilen und immer zufällig eine *sehr schwache* Elektrizitäts-Erregung in dem Moment, da man die Flüssigkeit in den Tiegel brachte. Die Elektrizitäts-Erregung dauerte nur einen Augenblick, und während der ganzen Zeit, daß sich die Flüssigkeit im sphäroidalen Zustand erhielt, blieb das Goldblatt des Elektroskops unbeweglich. Erst im Moment, da die Flüssigkeit den sphäroidalen Zustand verläßt, kann man, unter gewissen Umständen, eine merkliche Elektrici-

1) *Compt. rend. T. 38, p. 1012 et T. 39, p. 231.*

tätserregung beobachten. In der That hängt Alles davon ab, wie die Erkaltung des Tiegels geschieht. Erfolgt die Temperatur-Abnahme rasch, so benäset die Flüssigkeit, wenn sie den sphäroidalen Zustand verlässt, mit einem Male das Gefäß und breitet sich in Masse aus; in diesem Fall ist die Elektricitäts-Erregung Null. Ist die Erkaltung weniger rasch, so zertheilt sich die Masse der Flüssigkeit in eine kleine Zahl von Tropfen, welche das Metall sogleich benässen und sich auf dessen Oberfläche ausbreiten; diese Erscheinung ist begleitet von einer Elektricitäts-Erregung, deren Spannung indess sehr schwach ist. Wenn endlich die Erkaltung hinreichend langsam geschieht, so zerfällt der ursprüngliche Tropfen in eine große Zahl von Tröpfchen, welche nach allen Seiten fortgeschleudert werden. Das Spritzen dieser Tröpfchen, das an einem eigenthümlichen knisternden Geräusch erkennbar ist, dauert so lange als die Temperatur des Gefäßes, obwohl niedriger als die den sphäroidalen Zustand erzeugende, doch höher ist als der Siedpunkt der Flüssigkeit. Während dieser Bewegung der Flüssigkeitstheilchen habe ich immer die stärksten elektrischen Spannungen beobachtet.

Ich brauche wohl nicht zu sagen, dass ich immer die nöthigen Vorsichtsmafsregeln traf, damit die Wände des Tiegels vollkommen rein waren. Niemals gofs ich die Flüssigkeit hinein, bevor nicht derselbe sorgfältig gesäubert worden war. Das dazu angewandte Verfahren war nicht immer gleich. Es hing ab von der Natur der Flüssigkeit, die man verdampfen liefs. Wie auch dieses Verfahren war, so schlofs es doch beständig mit: 1) einer Waschung mit vielem Wasser; 2) der Einführung einer gewissen Menge von Salpetersäure, bei den Platintiegeln, oder von Chlorwasserstoffsäure, bei dem Silbertiegel; 3) dem Sieden dieser Säure; 4) einem abermaligen Waschen mit vielem Wasser; 5) der Einführung von destilirtem Wasser und 6) dem Sieden dieses Wassers. Niemals wischte ich die Tiegel mit Leinwand aus; ich zog es vor, die letzten Wasser-

tropfen zu verdampfen, während der Tiegel mit seinem Deckel versehen war.

Folgendes sind die von mir erhaltenen Resultate:

Wasser.

Als ich mit vollkommen reinem destillirtem Wasser operirte gaben die Tiegel, die Platin- wie die Silbertiegel, dem Elektroskope stets merkliche Ladungen von negativer Elektricität. Der Versuch ist so leicht, daß ich ihn seit mehreren Jahren in meinen Vorlesungen anzustellen pflege, und er schlägt niemals fehl. Dennoch erklärt H. Pouillet, daß er, obwohl er den Versuch mehr hundert Male wiederholt, niemals die geringste Spur von Elektricität erhalten habe ¹⁾. Peltier seinerseits sagt, daß »bei der allmählichen oder plötzlichen Verdampfung dieses Wassers niemals Elektricität erzeugt werde.« ²⁾ Hr. Reich behauptet ebenfalls, unter diesen Umständen »erhalte man keine Elektricität.« Indefs geht aus einem seiner eigenen Versuche hervor, daß die Reibung des Wassers gegen das Platin fähig ist, unter gewissen Umständen eine Elektricitäts-Erregung hervorzubringen. Denn man liest in der oben erwähnten Abhandlung: »Endlich habe ich in den Platintiegel Platindraht, zusammengerollt und in einzelnen Stückchen, gelegt, mit Königswasser gekocht, und dann, durch mehrmaliges Kochen in reinem Wasser vollständig gereinigt, dann mit dem Elektroskop in Verbindung erhitzt und destillirtes Wasser aufgespritzt. Sogleich divergiren die Goldblättchen sehr stark mit negativer Elektricität.« Endlich, wie Jedermann weiß, hat Faraday gefunden, daß ein Platindraht negative Elektricität annahm, als er ihn in einen Strom von Wasserdampf hielt, von dem ein Theil in den flüssigen Zustand übergegangen war ³⁾.

Daß die HH. Pouillet, Peltier und Reich so abweichende Resultate von den meinigen erhalten haben,

1) Pogg. Ann. Bd. XI, S. 429.

2) Compt. rend. T. XI, p. 909.

3) Exprim. Resea-ch. §. 2099. (Ann. Bd. 60, S. 330.)

führt, glaube ich, alleinig davon her, daß diese Physiker keine hinlänglich empfindliche Elektroskope anwandten. Diejenigen, deren die HH. Pouillet und Reich sich bedienten, waren Volta'sche Goldblatt-Elektrometer, während Hr. Peltier dasjenige angewandt zu haben scheint, welches seinen Namen führt. Nun aber haben bekanntlich diese Instrumente lange nicht die Empfindlichkeit des Bohnenberger'schen. Ueberdies war das Elektroskop des Hrn. Pouillet mit einem Condensator versehen, welcher, wie man jetzt weiß, bei diesen Versuchen, die Erscheinungen zu verstecken strebt. Jedenfalls glaube ich, daß die von mir erlangten Resultate nicht einer Beschmutzung des Tiegels zugeschrieben werden können; denn, ehe ich ihn mit Säure behandelte, liefs ich darin eine Kalilauge sieden. Bei den Platintiegeln wurden die Vorsichtsmafsregeln sogar noch weiter getrieben. Nachdem sie mit Kali und mit Salpetersäure behandelt worden, füllte ich sie mit einer durch das neunfache ihres Volums verdünnten Schwefelsäure und tauchte in dieselbe eine Platinplatte, die verbunden war mit der negativen Elektrode einer galvanischen Säule, deren positive Elektrode mit dem Tiegel in Verbindung stand. Nachdem seine Innenwand hiedurch funfzehn Minuten lang der Wirkung des entstehenden Sauerstoffs ausgesetzt worden, wusch ich ihn mit destillirtem Wasser, das ich einige Zeit darin kochen liefs; darauf trocknete ich ihn, wie oben angegeben.

Das destillirte Wasser, mit welchem ich arbeitete, war vollkommen rein; und auf welche Weise es auch bereitet seyn mochte, waren doch die Resultate immer die nämlichen.

Säuren.

Beim Operiren mit Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure beobachtete ich stets, daß die Platintiegel negative Elektricität annahmen, welchen Grad von Concentration diese Säuren auch haben mochten. Mit Chlorwasserstoffsäure erhielt ich gleiche Resultate, der Tie-

gel mochte von Platin oder Silber seyn. Allein mit Salpetersäure waren die Resultate verschieden nach der Concentration. War die Säure concentrirt, so nahm der Tiegel *positive* Elektricität an. Die Ladung des Elektroskops war zwar schwach, aber dennoch sehr deutlich. Sie nahm ab in dem Maasse, als die Säure verdünnter war, bis sie das Zeichen wechselte und zuletzt eine beträchtliche Spannung erreichte.

Die Schwefelsäure gab mir analoge Resultate wie die Salpetersäure. Mit concentrirter Säure nahm der Tiegel eine merkliche Ladung *positiver* Elektricität an; beim Verdünnen der Säure nahm die Spannung ab, allein die Elektricität wechselte das Zeichen nicht, so lange die Dichtigkeit über 1,682 blieb. Erst als ich eine Säure von 1,615 spec. Gewicht anwandte, erhielt ich negative Elektricität. Bekanntlich ist 1,632 die Dichtigkeit desjenigen Hydrats der Schwefelsäure, welches die größte Menge Wasser enthält. Da nun die Säure, im Moment, wo sie den sphäroidalen Zustand verläßt, concentrirter ist als sie in den Tiegel gebracht wurde, so könnte es wohl seyn, daß die in den Tiegel geschüttete Säure von 1,615 Dichtigkeit die von 1,632 besaß, als sie den sphäroidalen Zustand verlief. Es würde daraus folgen, daß die Schwefelsäure, um das Platin negativ zu machen, mit wenigstens drei Atomen Wasser verbunden seyn muß.

Diese Resultate stimmen, was den Zeichenwechsel betrifft, nicht mit denen der HH. Pouillet und Gaugain überein. Zwar haben diese Physiker gefunden, daß die Schwefelsäure, wie die Salpetersäure, im verdünnten Zustande, den Tiegeln negative Elektricität giebt; allein sie behaupten, im Widerspruch mit dem von mir Beobachteten, daß die concentrirten Säuren nicht die mindeste Spur von Elektricität, weder positiver noch negativer, ertheilen.

Wie die HH. Pouillet, Reich und Gaugain habe ich gefunden, daß eine Kalilösung das Platin positiv macht.

Silbertiegel gaben mir analoge Resultate. Auch in der Wirkungsweise einer Ammoniaklösung stimme ich mit den HH. Pouillet und Gauguain überein, denn, wie sie, habe ich immer beobachtet, daß der Tiegel negative Elektricität annahm. Allein was die Elektricitäts-Erregung betrifft, die durch Reibung einer Lösung von Kalk, Strontian oder Baryt hervorgebracht wird, so stimmen meine Resultate nicht mit denen dieser beiden Physiker; denn sie fanden, daß der Tiegel positive Elektricität annahm, während derselbe bei meinen Versuchen dem Elektroskop die entgegengesetzte, nämlich negative Elektricität zuführte. Ich weiß mir diese Verschiedenheit in den Resultaten nicht zu erklären, es sey denn, man wolle annehmen, daß diese Physiker nicht alle nöthige Vorsicht trafen, um die Wände ihrer Tiegel vollkommen rein zu erhalten. Was mich in dieser Meinung bestärkt, ist: daß ich oft den Tiegel habe negative Elektricität annehmen gesehen, sobald ich nicht alle oben angezeigten Vorsichtsmaßregeln getroffen hatte, um seine innere Fläche vollkommen zu reinigen.

S a l z e .

Beim Operiren mit den folgenden Salzlösungen habe ich immer gesehen, daß Platintiegel dem Elektroskop negative Elektricität zuführen:

Schwefelsaures Natron; schwefelsaures Kupferoxyd; Chlor-natrium; salpetersaurer Kalk; salpetersaures Ammoniak; salpetersaurer Baryt; phosphorsaures Natron; chromsaures Kali; doppelt chromsaures Kali; kohlsaures Natron.

Ein Silbertiegel, der Wirkung einer Lösung dieses letzten Salzes ausgesetzt, nahm gleichfalls negative Elektricität an.

Hr. Gauguain behauptet, daß kohlsaures Kali den Tiegel eine starke Ladung positiver Elektricität gebe. Die von mir erhaltenen Resultate stimmen nicht ganz mit denen des französischen Physikers überein. Freilich habe ich bisweilen meine Tiegel positive Elektricität annehmen

gesehen; allein dies geschah nur, wenn sie nicht hinreichend gereinigt worden waren.

Man weiß in England, allein, wie es scheint, nicht in Deutschland und Frankreich, daß der Armstrong'sche Dampfkessel eine starke Ladung positiver Elektricität annimmt, sobald die Wassertröpfchen, deren Reibung die Elektricitäts-Erregung bedingt, essigsaurer Bleioxyd gelöst enthalten ¹⁾. Dies bestimmte mich zu untersuchen,

- 1) Die eben erwähnte Thatsache scheint im Widerspruch zu stehen mit den so berühmten Versuchen des Hrn. Faraday, da der große Physiker bekanntlich alle Elektricitäts-Erregung verschwinden sah, sobald die Wassertröpfchen durch Zusatz irgend eines Salzes leitend gemacht worden waren. Ich muß jedoch bemerken, daß in dem Apparat, den Hr. Faraday zu seiner Verfügung hatte, der Wasserdampf nur bis zu einer Spannung von $1\frac{1}{2}$ Atmosphäre gebracht werden konnte, und daß Hr. Faraday selbst sich mit Vorbehalt ausspricht über die Wirkung, welche Wasserdampf von höherer Spannung hervorbringen würde. Unter Anderem sagt er in den *Exptl. Research.* §. 2086, (Ann. Bd. 60, S. 326). „An effect, which has been decreased or even annihilated (as by the addition of substances to the water in the steam globe or to the issuing current of water and steam) may, no doubt, by increase of pressure, be again developed and exalted.“ Nun aber steht der Wasserdampf im Armstrong'schen Kessel immer unter einem viel höheren Druck als dem von $1\frac{1}{2}$ Atmosphäre.

Ich habe mich übrigens versichert, daß die Eigenschaft, den Kessel positiv zu machen, nicht bloß dem essigsaurer Bleioxyd angehört, daß vielmehr andere Salze sie ebenfalls besitzen, nur daß sie lange nicht dem Kessel eine so starke Elektricitätsladung ertheilen. Folgendes sind die Resultate, die ich mit der dem physikalischen Kabinet unserer Universität gehörigen Armstrong'schen Maschine erhalten habe. Dieses Instrument ist, außer der gewöhnlichen Vorrichtung zur Auslassung des Dampfs, mit einer besonderen Entweichungsröhre versehen, in welcher sich ein Baumwollendocht befindet, den man mit der Salzlösung befeuchten kann, die man untersuchen will. Als nun dieser Docht mit Kochsalzlösung befeuchtet worden, fand ich, daß der Dampfkessel, in welchem man den Wasserdampf auf einen Druck von 5 oder 6 Atmosphären gebracht hatte, eine sehr merkliche Elektricitäts-Ladung annahm. Mit einem Goldblatt-Elektrometer verbunden, brachte er dasselbe zu starker Divergenz. Die entstandene Elektricität war positiv, also von gleichem Zeichen wie die Elektricität, welche man beim Operiren mit essigsaurer Bleioxyd erhält. Ihre Spannung dagegen war viel schwächer.

welche Wirkung eine Lösung dieses Salzes auf einen Platiniegel hervorbringen würde. Da fand ich denn, daß der Tiegel dem Elektroskop nicht allein eine starke Elektrizitätsladung zuführte, sondern auch, daß diese Elektrizität positiv war, also von gleichem Zeichen wie die Elektrizität, welche der Armstrong'sche Kessel verliert, wenn man mit einer Lösung desselben Salzes operirt.

Als ich mich einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd bediente, fand ich, daß der Tiegel eine negative Elektrizitätsladung annahm, sobald die Lösung sehr verdünnt war, eine positive dagegen, sobald die Lösung concentrirt war.

Lösungen von essigsaurem Ammoniak und essigsaurem Baryt machten die Tiegel negativ.

Beim Operiren mit Lösungen von essigsaurem Kali und essigsaurem Natron fand ich, daß das Elektroskop negative Elektrizität anzeigte, im Moment, da die Flüssigkeit anfang, den sphäroidalen Zustand zu verlassen, daß aber einige Augenblicke später die Elektrizität das Zeichen wechselte und positiv wurde.

Die mit essigsaurem Bleioxyd erhaltenen Elektrizitätsladungen waren viel stärker als die, welche ich mit den übrigen essigsauren Salzen fand.

Alle diese Erscheinungen sind übrigens ziemlich complicirt. Die Temperatur des Tiegels ist immer so hoch, daß wenigstens einige dieser essigsauren Salze sich partiell zersetzen. Daraus erfolgen Ablagerungen auf die Wände des Tiegels, und ich bin der Annahme nicht fern, daß ein Theil der entwickelten Elektrizität der Reibung der Tröpfchen gegen diese Absätze zugeschrieben werden muß.

Leijden, 20. Mai 1856.

Mit essigsaurem Bleioxyd erhielt ich leicht Funken von 10 bis 20 Millimeter Länge, während ich mit Kochsalz gar keine erhalten konnte. Essigsaures Natron gab mir genau dieselben Resultate wie Kochsalz. Der Dampfkessel war positiv, aber viel weniger als beim essigsauren Bleioxyd.

XI. Ueber die Elektricitäts-Erregung durch Reibung; von Hrn. E. Becquerel.

(*Compt. rend. T. XLII. p. 46.*)

Bei den gewöhnlichen Elektrisirmaschinen hat man gefunden, daß die oxydirbaren Amalgame eine stärkere Elektricitäts-Erregung geben als andere Körper, und dadurch ist man zu der Ansicht geführt worden, die chemische Action wirke hiebei mit. Mehrere Physiker haben auch dergleichen Apparate im Vacuo und in verschiedenen Gasen angewandt, um den Einfluß der Luft auf die Elektricitäts-Erregung durch Reibung zu untersuchen. Boyle und Dufay haben beobachtet, daß diese Erregung eben so gut im Vacuo wie in der Luft geschieht. Wollaston dagegen, der eine kleine Maschine in Luft und in Kohlensäure versetzte und das Glas gegen sehr oxydirbare Amalgame reiben ließ, fand nur eine merkliche Elektricitäts-Erregung, wenn das Reiben in der Luft geschah; und daraus schloß er, daß die chemische Wirkung der Luft auf die geriebenen Körper von Einfluß seyn müsse. Da aber Gay-Lussac und Hr. Péclet zu entgegengesetzten, also ähnlichen Schlüssen wie Boyle und Dufay geführt wurden, so konnte man annehmen, wie es Gay-Lussac auch gethan, daß Wollaston bei seinen Untersuchungen feuchte Kohlensäure angewandt habe.

Bei den Versuchen, deren Resultate ich mittheilen will, veränderte ich nicht das die Elektrisirmaschine umgebende Mittel, sondern die Natur und den physischen Zustand der Substanzen, die durch ihre Reibung gegen das Glas Elektricität erregen sollten.

Eine Elektrisirmaschine, welche die am Glase und am Reibzeug erregte Elektricität aufzufangen erlaubte, wurde so vorgerichtet, daß man auf dem Reibzeuge Stücke von Seidenzeug befestigen konnte, an welchen die gegen das Glas zu reibenden gepulverten Körper, je nach ihrer Natur,

entweder für sich oder mittelst etwas Fett adhärirten. Dann drehte man die Maschine mit gleichförmiger Geschwindigkeit einmal in der Sekunde herum und notirte den äußersten Abstand der beiden Kugeln, zwischen welchen die elektrischen Funken überschlügen. Diefes Verfahren kann nur dazu dienen, den Unterschied der durch verschiedene Körper erhaltenen Wirkungen zu zeigen. Die Glasscheibe der Maschine hielt 65 Centimet. im Durchmesser und jede der Kupferkugeln 4 Centimet.

Gepülverte Substanzen auf dem Reibzeug, negativ elektrisch werdend.	Maximum der Funkenlänge, in Millimetern.
Amalgame v. Zink u. Zinn. Zinnsulfid	100 bis 140
Talk. Schwefelantimon. Manganhyperoxyd. Mehl	70 bis 100
Gaskohle in unfehlbarem Pulver.	
Graphit. Zinkoxyd	40 bis 50
Blattzinn. Schwefelblumen	20 bis 40
Lycopodium. Seifenpulver	Zieml. schwache Wirkungen

Diese Resultate zeigen, daß der Molecularzustand des reibenden Körpers, mehr als seine Natur, auf die erzeugten Effecte einwirkt, weil man mit Talk, Mehl oder Gaskohle Wirkungen erhält, die sich denen des Musivgoldes und der Amalgame nähern, obwohl sie dieselben nicht ganz erreichen.

Mit anderen Gasen als Luft zu operiren, erlaubte die Einrichtung des Apparates nicht.

Aus den Untersuchungen meines Vaters über die Electricitäts-Erregung durch Reibung wußte man schon, daß mehrere Umstände die negative Tendenz der Körper erhöhen, nämlich: 1) Der Zertheilungszustand der Molecule. 2) Verstärkung der Reibung. 3) Zunahme der Temperatur. 4) Matte oder rauhe oder vielmehr faserige Oberfläche. Nun kann man hinzusetzen, daß auch weich anzufühlende Körper, wie Schwefelsulfid, Talk und Graphit energische Wirkungen geben.

Eine Beobachtung endlich, die aus dem Gesichtspunkt der Molecularphysik interessant ist, und nicht nur aus dieser, sondern auch aus einer früheren Abhandlung von mir hervorgeht¹⁾, ist die: daß oxydirbare Substanzen, die, wie Zink, Zinn oder deren Verbindungen, bei chemischen Actionen starke elektrische Effecte geben, auch diejenigen sind, welche bei der Reibung die hervorstechendsten Wirkungen darbieten, obwohl sie in diesem Falle in ganz anderer Weise und unabhängig von jenen chemischen Reactionen thätig sind.

XII: Notizen.

1. *Ozonbildung.* — Wenn zwischen den Stäben des Henley'schen Ausladers ein dünner Platindraht von etwa 5 Centm. Länge ausgespannt und dann der Auslader in den Schließungsbogen einer sechszelligen Grove'schen Batterie von gewöhnlicher Größe eingeschaltet wird, so wird der Platindraht alsbald weifsglühend. Und wenn ich jetzt die Nase den glühenden Draht entlang führe, so verspüre ich deutlich den Ozon-Geruch, und zwar am positiven Ende, an demjenigen Pole, an welchen im Voltameter Sauerstoff abgeschieden werden würde, bei weitem am deutlichsten. Diese gleichsam auf trockenem Wege erfolgende Ozonbildung ist, meines Wissens, bei der galvanischen Elektricität noch nicht beobachtet. (Aus einem Briefe des Hrn. Prof. Van der Willigen in Deventer.)

2. *Vorkommen des Kryoliths.* — Da hin und wieder, und noch in diesem Heft (S. 489) die Besorgniß geäußert worden, daß der für die Darstellung des Aluminiums jetzt so wichtige Kryolith ausgehen möchte, so dürfte es zeitgemäß seyn, aus einem Briefe des Hrn. Dr. Krantz in Bonn an Hrn. Professor Heintz. Rose hieselbst die Nachricht mitzuthellen, daß das Mineral in Evigtok im Arksut Fjord in West-Grönland in einem achtzig Fufs mächtigen Lager vorkommt, welches gegenwärtig ein Hr. Taylor aus London bergmännisch ausbeuten läßt. Ein Schacht, der 40 Fufs tief in reinem Kryolith abgeteuft worden, ergab das bemerkenswerthe Resultat, daß das Mineral nur

1) *Compt. rend.* 25. Juni 1855.

an der Oberfläche weifs vorkommt und mit zunehmender Tiefe eine immer dunklere, fast schwarze Farbe zeigt, die übrigens schon bei sehr schwachem Erhitzen verloren geht.

3. *Erscheinung beim Sieden.* — Bei Anstellung des bekannten, zuerst von Löwel angeregten Versuchs, eine in einem Glaskolben der Siedhitze ausgesetzt gewesene concentrirte, bei Luftabschlufs wiederum gehörig abgekühlte und in diesem Zustand nicht krystallisirende Auflösung von Glaubersalz auf verschiedene Weise augenblicklich zum Krystallisiren zu bringen, habe ich — sagt Prof. Rud. Böttger im *Jahresbericht d. physikal. Vereins zu Frankfurt a. M., Jahrg. 1855* — ein nicht uninteressantes Phänomen zu beobachten Gelegenheit gehabt, das wohl verdient, bekannter zu werden, zumal es sich, wegen der Leichtigkeit seiner Hervorrufung so wie seines höchst instructiven Charakters wegen, in der Lehre von der Wärme zur Anstellung eines recht hübschen Kollegienversuches eignet. Füllt man nämlich ein Glaskölbchen mit etwas langem Halse bis auf etwa drei Viertel seines Raums mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Glaubersalz, bringt diese über einer einfachen Weingeistlampe in *heftiges Sieden* und erhält sie darin, um jede Spur von atmosphärischer Luft auszutreiben, einige Minuten lang, der Art, dafs ununterbrochen aus dem Halse des Kölbchens ein dichter Dampfstrahl emporsteigt, und verschließt dann, während dieses stattfindet, recht behende und so schnell wie nur immer möglich den Hals des Kölbchens mit einem zuvor gehörig erweichten, der Oeffnung des Halses wohlangepafsten Korkpfropfen, so sieht man, *selbst nach Entfernung des Kölbchens von der Wärmequelle den Inhalt desselben oft noch nach einer halben, ja nicht selten sogar noch nach einer ganzen Stunde sieden*, d. h. so lange als die Salzlösung heifser ist als die den luftleeren Raum des Kölbchens umschliessende Glaswandung. Hat endlich das Phänomen des Aufwallens oder Siedens aufgehört, so läfst es sich dennoch von Neuem auf kurze Zeit hervorrufen, sobald man die Wandung des oberen Theils des Kölbchens mit etwas angefeuchtetem Fließpapier berührt.